

**ÜBER DIE DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN
VON VERBINDUNGEN
DES FÜNFWERTIGEN VANADINS MIT OXALSÄURE**

**Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin**

**vorgelegt von
Wolfgang Ussat
aus Berlin**

1969

ÜBER DIE DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN
VON VERBINDUNGEN DES FÜNFWERTIGEN
VANADINS MIT OXALSÄURE

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Wolfgang Ussat
aus Berlin



1. Gutachter: Prof. Dr. K. F. Jahr

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Jander

Tag der mündlichen Prüfung: 4. 8. 1969

Tag der Promotion: 1. DEZ. 1969

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
II	Bisher bekannte Ergebnisse	3
III	Experimenteller Teil	4
A)	Optische Messungen	4
	1) Spektralphotometer	4
	2) Bereitung der Meßlösungen	5
	3) Lichtabsorption der reinen Lösungen	5
	4) Untersuchungen in neutraler Lösung	5
	5) Untersuchungen in saurer Lösung	9
B)	Konduktometrische und potentiometrische Untersuchungen	14
	1) Durchführung der Messungen	14
	2) Untersuchungen im System Metavanadat-/Oxalationen	15
	3) Untersuchungen an Dioxalatomonovanadaten	16
C)	Präparative Untersuchungen in wäßrigem Medium . .	18
	1) Nachweis und Darstellung von $\text{H}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18
	2) Darstellung und Eigenschaften von Dioxalatomonovanadaten	21
	a) Darstellung von $\text{Rb}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. . .	22
	b) Darstellung von $\text{Cs}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. . .	23
	c) Darstellung von $\text{Ba}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. . .	23
	d) Darstellung von $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. . .	24
	(n-Butylammoniumdioxalatomonovanadat)	
	e) Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25
	(Piperidiniumdioxalatomonovanadat)	
	f) Versuche zur Isolierung saurer Dioxalatomonovanadate	26
	3) Diskussion der Struktur der Dioxalato- monovanadinsäure und ihrer Salze	27

4)	Darstellung und Eigenschaften von	
	1:1-Vanadyloxalaten	34
a)	Darstellung von $\text{Na}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	34
b)	Darstellung von $\text{K}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35
c)	Darstellung von $\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36
d)	Darstellung von $\text{Rb}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	37
e)	Darstellung von $\text{Cs}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$	37
f)	Darstellung von $\text{Sr}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	38
5)	Diskussion der Struktur der 1:1-Vanadyloxalate .	39
6)	Versuche zur Darstellung von Malonatovanadaten .	45
D)	Präparative Untersuchungen in org. Lösungsmitteln .	47
1)	Bisher bekannte Reaktionen des	
	Orthovanadinsäure-tert.-butylesters	48
2)	Umsetzung von Orthovanadinsäure-tert.-	
	butylester mit Oxalsäure	48
2.1	Umsetzung in ätherischer Lösung	49
a)	Darstellung der Verbindung A	
	(Vanadin(V) : Oxalsäure = 6:5)	53
b)	Darstellung der Verbindung B	
	(Vanadin(V) : Oxalsäure = 1:1)	53
2.2	Umsetzung in äthanolischer Lösung	55
a)	Darstellung der Verbindung C	
	(Vanadin(V) : Oxalsäure = 8:5)	55
b)	Darstellung einer Verbindung mit dem	
	Vanadin(V) : Oxalsäure-Verhältnis 1:2 . . .	56
3)	Umsetzung von Orthovanadinsäure-tert.-	
	butylester mit Malonsäure und Bernsteinsäure .	57
IV	Darstellung der Ausgangsstoffe	58
V	Analyse der dargestellten Verbindungen	60
VI	Zusammenfassung	62
VII	Literaturverzeichnis	64

I. Einleitung

Das Oxid des fünfwertigen Vanadins ist ebenso wie die Oxide anderer Elemente der fünften und sechsten Nebengruppe des Periodensystems in ihren höchsten Wertigkeitsstufen amphoter. Es löst sich in starken Säuren unter Bildung von blaßgelb gefärbten Vanadylkationen $(VO_2 \cdot aq.)^+$ und in Alkalien unter Bildung von farblosen Orthovanadationen VO_4^{3-} auf. Beim Übergang vom alkalischen zum sauren Bereich treten kondensierte Spezies auf, deren Kondensationsgrad sowohl vom pH-Wert der Lösung als auch von der Vanadinkonzentration abhängig ist.

Die Polyvanadationen können durch den Säuregrad X, d.h. durch die Mole H^+ , die nötig sind, um ein Mol monomerer Orthovanadationen in ein definiertes Polyvanadation zu überführen, charakterisiert werden. Folgende Teilchen wurden bisher in Vanadatlösungen mit Sicherheit nachgewiesen^{1),2),3)}:

Säuregrad X	Anion
0	VO_4^{3-}
1	$HVO_4^{2-} \rightleftharpoons V_2O_7^{4-}$
1,5	$HV_2O_7^{3-}$
2	$H_2VO_4^- \rightleftharpoons V_3O_9^{3-} \rightleftharpoons V_4O_{12}^{4-}$
2,4	$V_{10}O_{28}^{6-}$
2,5	$HV_{10}O_{28}^{5-}$
2,6	$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$
3	$H_3VO_4 \rightleftharpoons H_6V_{10}O_{28} \rightleftharpoons V_2O_5 \cdot aq. (Sol)$
4	VO_2^+

Die in den Gleichgewichten auftretenden kondensierten Isopolyvanadate sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Das Ziel dieser Untersuchungen war die Aufklärung von Bau und Größe der Isopolyanionen, sowie die Beziehung der verschiedenen aggregierten Isopolyvanadate untereinander. Es wurden z. B. für die Metavanadationen trimere und tetramere Teilchen diskutiert. L.G. Sillén et al.⁴⁾ deuten ihre Meßergebnisse mit der Annahme, daß in Metavanadatlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration beide Ionenarten, $V_3O_9^{3-}$ und $V_4O_{12}^{4-}$, nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen.

Daß höhere Konzentrationen das Gleichgewicht eindeutig zugunsten der tetrameren Teilchen verschieben, konnte von K.F. Jahr und Mitarbeitern^{5),6),7)} an Natriummetavanadatlösungen gezeigt werden.

Weitgehend unbekannt ist noch der Aufbau des tiefrot gefärbten Isopolyvanadations, das sich vorübergehend als Zwischenstufe beim Ansäuern von konzentrierten Alkalimetavanadatlösungen bildet und nach kurzer Zeit in das orange gefärbte Dekavanadation umgewandelt wird. G. Jander und K.F. Jahr⁸⁾ haben dieses Polyvanadation auf Grund von Diffusionsmessungen als Oktovanadat beschrieben, während in neuerer Zeit spektralphotometrische Messungen von O. Glemser und E. Preisler⁹⁾ auf ein Dodekavanadat hindeuten. Phosphorsäure¹⁰⁾, einige Polyalkohole¹¹⁾, wie D-Sorbit und Xylit in großem Überschuß, sowie Hydroxycarbonsäuren¹²⁾ wie D- und L-Weinsäure beeinflussen den Reaktionsverlauf beim Ansäuern von Metavanadatlösungen und verhindern die Bildung von Dekavanadationen. Offenbar reagieren diese starken Komplexbildner mit den Metavanadationen unter Bildung von tiefrot gefärbten komplexen Ionen, die jedoch im Gegensatz zu den oben erwähnten roten Isopolyvanadationen außerordentlich stabil sind.

Die Untersuchungen von Vanadaten in wäßriger Lösung wurden unter anderen mit Diffusions-, Leitfähigkeits-, spektralphotometrischen-, salzkryoskopischen-, potentiometrischen-, Dialyse-, Ultrazentrifugen-, und Kernresonanzmessungen durchgeführt. An kristallisierten Vanadaten wurden neben chemischen Analysen vor allem Röntgenstrukturuntersuchungen gemacht. Eine ausführliche Literaturübersicht über das Gebiet der Vanadate liefern G. Schwarzenbach und G. Geier¹³⁾ und K.F. Jahr und J. Fuchs¹⁴⁾.

Ein neues Verfahren zur Darstellung polysaurer Salze wurde von K.F. Jahr, J. Fuchs und Mitarbeitern¹⁵⁾ entwickelt: Die Hydrolyse monomolekularer, amphoterer Metallalkoxide führt in wäßriger Lösung unter gleichzeitiger Kondensation über nicht erfaßbare Zwischenstufen zu hochmolekularen, unlöslichen Oxidhydraten. Wird die Hydrolyse in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Basen, Säuren oder Salzen durchgeführt, lassen sich definierte Polyanionen oder Polykationen in Form von Salzen abfangen.

Diese Methode ist von großer präparativer und analytischer Bedeutung, denn es gelingt, kristallisierte Salze von Polysäuren zu erhalten, die sich aus wäßriger Lösung wegen hydrolytischer Empfindlichkeit, ungünstiger Gleichgewichtslage und hoher Löslichkeit nicht darstellen lassen. Darüber hinaus ist die Hydrolyse von Metallsäureestern in organischen Lösungsmitteln von großem Wert für die Strukturforschung, da es gelingt, Verbindungen darzustellen, die nur Konstitutionswasser, aber kein Kristallwasser enthalten, und da man auf diese Weise vielfach in der Lage ist, Strukturformeln anzugeben.

II. Bisher bekannte Ergebnisse

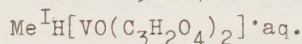
Neben Oxalatovanadaten(IV) der allgemeinen Formel $\text{Me}_2^{\text{I}}[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{aq.}$ und $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{aq.}$ sind seit längerer Zeit Oxalatovanadate(V) der allgemeinen Formel $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{aq.}$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Ba}$) bekannt. Die Verbindungen sind gelb gefärbt, sehr beständig und mit Ausnahme des Bariumsalzes in Wasser ausgezeichnet löslich. Nach A. Rosenheim¹⁶⁾ entstehen sie neben orangefarbenen Dekavanadaten, wenn V_2O_5 vorsichtig in heißen Alkalioxalatlösungen aufgelöst wird. Analytisch rein konnte der Autor die Verbindungen durch Umsetzung von Metavanadaten mit Hydrogenoxalaten erhalten. Die Isolierung des Bariumsalzes gelang A. Rosenheim und H. Itzig¹⁷⁾ durch doppelte Umsetzung des Ammoniumsalzes mit einer äquivalenten Bariumchloridlösung.

Auf Grund der Absorptionsspektren im UV und IR, die von der Ammoniumverbindung aufgenommen wurden, deuten D.N. Sathyanarayana und C.C. Patel¹⁸⁾ die Oxalatovanadate(V) als oktaedrisch aufgebaute Komplexsalze. Pulveraufnahmen mit CuK_α werden von den gleichen Autoren¹⁹⁾ rhombisch indiziert. Die Verbindungen sollen stark kovalent an das Vanadin gebundene Oxalatgruppen als zweizählige Liganden enthalten. Die beiden O-Atome der VO_2^+ -Gruppe besitzen lineare Anordnung, wobei das eine O-Atom schwächer als das andere gebunden sein soll. Das enthaltene Wasser liegt als Kristallwasser vor, es läßt sich durch starkes Trocknen z.B. über CaCl_2 restlos entfernen. Die Salze gehen dabei unzersetzt in die kristallwasserfreien Verbindungen über. Das Komplexion $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ ist auf Grund

kryoskopischer Bestimmungen monomer.

Leitfähigkeits- und pH-Messungen im System $\text{NH}_4\text{VO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ lassen nach P.K. Bhattacharya et al.²⁰⁾ die Bildung eines Oxalatovanadations wahrscheinlicher Zusammensetzung $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ erkennen. Durch spektralphotometrische Untersuchungen an oxalsäurehaltigen Vanadatlösungen bei pH-Werten < 5 konnten H. Kurihana und T. Nozaki²¹⁾ die Bildung von Oxalatovanadationen der Formel $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{1-2n}$ mit $n = 1; 2; 4$ nachweisen.

Vanadate der höheren Dicarbonsäuren werden bisher nur von der Malonsäure beschrieben. Es handelt sich um Malonatovanadate(IV) der allgemeinen Formeln: $\text{Me}^{\text{I}}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{aq.}$



Darüber hinaus wollen K.B. Jatzimirski und W.Je. Kalinina²²⁾ die Bildung von $[\text{VO}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4]^-$ durch Beobachtung der Effekte, die diese Ionen auf die Oxydation von J^- mit BrO_3^- bewirken, nachgewiesen haben.

III. Experimenteller Teil

A) Optische Messungen

Die vergleichende Untersuchung der optischen Absorption im ultravioletten bis sichtbaren Bereich des Spektrums ist ein Hilfsmittel zur Erkennung von Kondensations- und Komplexbildungsreaktionen. Diese Reaktionen lassen sich mit der Methode der kontinuierlichen Variation bei konstanter Wellenlänge nach P. Job²³⁾ und der Methode der molaren Verhältnisse (molar ratio), die hier zur Anwendung gelangt, nach J.H. Yoe und A.L. Jones²⁴⁾ durch Bestimmung des Lichtabsorptionsvermögens verfolgen. Die Bildung schwacher Komplexe oder stärker dissoziierter Verbindungen läßt sich gut verfolgen, wenn die Geraden-Methode von E. Asmus²⁵⁾ zur Anwendung gelangt.

1) Die Spektralphotometer

Die spektralphotometrischen Messungen werden einerseits mit dem registrierenden Spektralphotometer "Beckmann DK1" ausgeführt, das nach dem Doppelstrahlprinzip arbeitet und andererseits mit dem Photometer "Eppendorf", das nach dem Einzelstrahlprinzip arbeitet.

Beim Arbeiten mit dem Beckmanngerät können die Quarzküvetten von 1 cm Schichtdicke in einen Temperierblock nach I. Pernoll²⁶⁾ in der Meßkammer eingehängt werden. Auf diese Weise war eine Temperaturkonstanz von $(24 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$ gewährleistet. Die Genauigkeit der Durchlässigkeit in Prozent beträgt $\pm 1\%$.

2) Bereitung der Meßlösungen

Sämtliche Lösungen werden in bidestilliertem Wasser hergestellt. Der Vanadiningehalt der Natriummetavanadatlösungen wird durch Titration mit einer $n/50 \text{ FeSO}_4$ -Lösung gegen Natrium-N-methyl-diphenylamin-p-sulfonat als Redoxindikator²⁷⁾ bestimmt. Oxalsäure und Natriumoxalat werden mit $n/10$ Kaliumpermanganatlösung titriert. Malon- und Bernsteinsäure werden alkalimetrisch gegen Phenolphthalein titriert.

Nach jeder Messung wurde geprüft, ob Reduktion des Vanadins erfolgt war. Die Lösungen werden zu diesem Zweck mit $n/10$ KOH versetzt. Die alkalischen Lösungen waren immer gelb oder farblos. Eine Reduktion zu vierwertigen Vanadationen macht sich in alkalischer Lösung durch eine gelbbraune Farbe bemerkbar. In Gegenwart der organischen Säuren würde sich eine grüne bis hellblaue Farbe bei der Reduktion zeigen.

3) Lichtabsorption der wässrigen Lösungen

Natriummetavanadatlösungen in bidestilliertem Wasser sind farblos, sie zeigen folgende Absorptionskanten:

0,02	m	405	360 nm
0,01	m	400 -	350 nm
0,005	m	400 -	335 nm
0,002	m	390 -	305 nm

Oxalsäure, Natriumhydrogenoxalat, Natriumoxalat, Malonsäure, Natriummalonat, Bernsteinsäure, Natriumsuccinat, Perchlorsäure und Natriumperchlorat absorbieren in diesem Spektralbereich nicht.

4) Untersuchungen in neutraler Lösung

Spektralphotometrische Untersuchungen im System $\text{NaVO}_3/\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ zeigen, daß Metavanadationen nicht mit neutralen

Oxalationen reagieren. Eine Reaktion wird nur in Gegenwart von Wasserstoffionen beobachtet. Es werden daher Metavanadatlösungen mit verschiedenen Mengen neutraler Oxalationen versetzt und mit Perchlorsäure titriert. Die graphischen Darstellungen enthalten Extinktionswerte, die nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung abgelesen wurden.

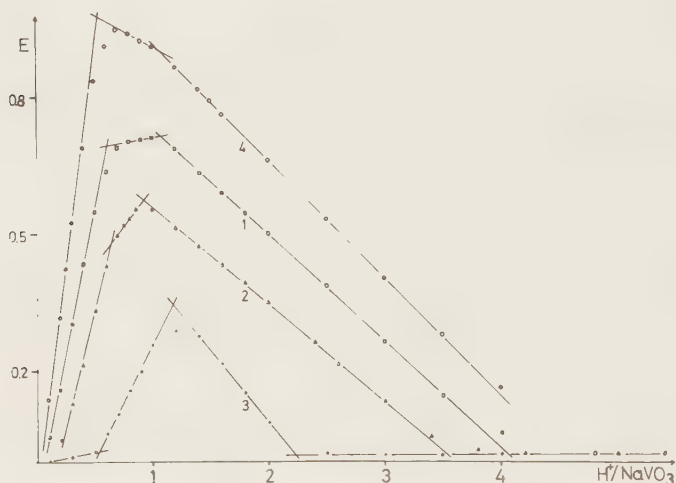


Abb. 1

Spektralphotometrische Titration von 10 ml 0,01 m NaVO_3

1) und 2,5 ml 0,01 m $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mit 0,1 n HClO_4

2) und 5 ml 0,01 m $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mit 0,1 n HClO_4

3) und 10 ml 0,01 m $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mit 0,1 n HClO_4

4) mit 0,1 n HClO_4 (Lösungsvolumen 50 ml, $\lambda = 410 \text{ nm}$)

Kurve 4 zeigt die Kondensationsreaktion der Metavanadationen in Gegenwart von H^+ . Der Schnittpunkt $0,5 \text{ H}^+/\text{NaVO}_3$ entspricht der Bildung des Dekavanadations $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$, der Schnittpunkt $1 \text{ H}^+/\text{NaVO}_3$ der Bildung $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$. Werden die H^+/NaVO_3 -Verhältnisse > 1 , so verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen Dekavanadat- und VO_2^+ -Ionen immer weiter zugunsten der VO_2^+ -Ionen, die eine geringere Lichtabsorption als die Dekavanadationen haben.

Durch Vergleich der Extinktionswerte der angesäuerten oxalathaltigen Lösungen mit den Werten der angesäuerten reinen MetavanadatLösung ist zu erkennen, daß auch in den oxalathaltigen Lösungen nach $0,5 \text{ H}^+$ Dekavanadationen $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ und nach 1 H^+ $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ gebildet werden. Die z.T. großen Extinktionsunterschiede, sie werden um so größer, je mehr Oxalationen in den Lösungen vorliegen, lassen sich durch Komplexbildung zwischen Vanadat- und Oxalationen deuten; d.h. das Gleichgewicht zwischen Dekavanadationen und VO_2^+ -Ionen wird auf Grund der Komplexbildung immer weiter zuungunsten der Dekavanadationen verschoben, und die Verringerung der Absorption entspricht der Abnahme der Dekavanadatkonzentration. Die Bildung von Dekavanadationen neben Dioxalatomonovanadationen wird solange beobachtet, wie das Verhältnis $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{NaVO}_3 < 2$ ist.

Abb. 2 zeigt die spektralphotometrische Titration einer oxalathaltigen MetavanadatLösung, die Metavanadat- und Oxalationen im Verhältnis 1:2 enthält, mit Perchlorsäure.

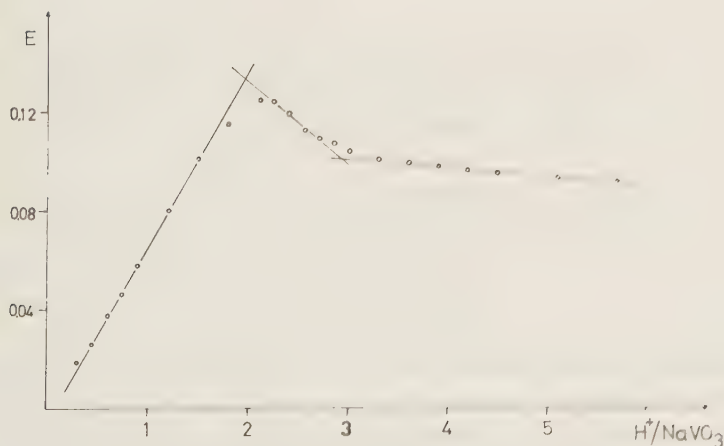
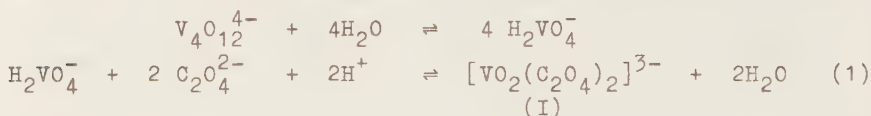


Abb. 2 Spektralphotometrische Titration von 10 ml $0,033 \text{ m NaVO}_3$ und 20 ml $0,033 \text{ m Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mit $0,1 \text{ n HClO}_4$, $\lambda = 410 \text{ nm}$

Die graphische Darstellung zeigt, daß zur Bildung des monomeren Dioxalatomonovanadations(I) zwei Äquivalente Wasserstoffionen pro Grammatom Vanadin erforderlich sind. Man könnte sich den Komplex (I) aus VO_2^+ , zu dessen Bildung aus Metavanadationen gerade zwei Äquivalente H^+ benötigt werden, durch Komplexbildung mit Oxalationen entstanden denken. In neutraler Lösung sind aber VO_2^+ -Ionen nicht beständig. Es muß daher für die Bildung von (I) ein anderer Mechanismus diskutiert werden. Neutrale Metavanadatlösungen enthalten im Gleichgewicht infolge Hydrolyse monomere H_2VO_4^- -Ionen. Aus H_2VO_4^- und Oxalationen läßt sich die Bildung von (I) auf Grund einer Kondensationsreaktion formulieren. Der bei weiterem H^+ -Zusatz auftretende zweite Schnittpunkt entspricht der Ausbildung einer einfach protonierten Stufe (II).



Die Dioxalatomonovanadationen (I) und (II) werden von Basen quantitativ zu Monovanadationen HVO_4^{2-} und Oxalationen unter Entfärbung der gelben Lösungen abgebaut. Dieser Vorgang wird durch potentiometrische und konduktometrische Titrationen bestätigt.

Die spektralphotometrische Titration von Metavanadatlösungen mit Oxalsäure liefert Kurven, die der Titration von oxalathaltigen Metavanadatlösungen mit Perchlorsäure sehr ähnlich sind und ebenfalls auf die Bildung von Dekavanadationen neben Dioxalatomonovanadationen hinweisen. Die Extinktionswerte sind im Vergleich zur Titration reiner Metavanadatlösungen mit Perchlorsäure erniedrigt. Man erhält nach $0,25 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{NaVO}_3$ entsprechend $0,5 \text{ H}^+/\text{NaVO}_3$ einen Schnittpunkt, der der Bildung von $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ zugeschrieben wird und bei $0,5 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{NaVO}_3$ entsprechend $1 \text{ H}^+/\text{NaVO}_3$ einen Schnittpunkt, der der Bildung von $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ zugeschrieben wird. Die Bildung der Dekavanadationen erfolgt neben der Bildung von Dioxalatomonovanadationen, da der Vanadatlösung in Form der zweibasigen Oxalsäure mehr Wasserstoffionen angeboten werden, als zur Bildung der

Dioxalatomonovanadationen notwendig sind. Der Nachweis der Dekavanadationen erfolgte durch Zugabe von OH^- , wobei sich die Lösungen nicht entfärbten.

Die Frage, ob Dekavanadationen mit Oxalationen unter Komplexbildung reagieren können, muß nach folgenden Ergebnissen verneint werden:

Dekavanadatlösungen, die nach Zugabe verschiedener Mengen neutraler Oxalationen spektralphotometrisch untersucht werden, zeigen nach 3 Stunden noch die gleichen Extinktionswerte. Bei der Zugabe von NaHC_2O_4 wird mit steigenden Mengen Natriumhydrogenoxalat ein stetiger Abfall der Extinktionswerte und ein Schnittpunkt bei $19,4 \text{ C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, bei Zugabe von Oxalsäure ein Schnittpunkt bei $19,7 \text{ C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ beobachtet. In beiden Fällen stehen in den Lösungen Wasserstoffionen zur Verfügung, und es wird neben dem Abbau der Dekavanadationen zur Bildung von Dioxalatomonovanadaten kommen.

In neutraler Lösung reagieren Metavanadationen weder mit Oxalat-, noch mit Malonat- noch mit Succinationen. Dennoch nimmt die Oxalsäure in der homologen Reihe der Dicarbonsäuren eine Sonderstellung ein, denn nur die Oxalationen sind in wäßriger Lösung in Gegenwart von H^+ in der Lage, mit monomeren Vanadationen zu kondensieren. Werden malonat- bzw. succinat-haltige Metavanadatlösungen mit Perchlorsäure angesäuert oder Metavanadatlösungen mit Malonsäure versetzt und spektralphotometrisch titriert, so erhält man, wie aus dem Extinktionsvergleich mit dem System Metavanadat/Perchlorsäure hervorgeht, ausschließlich Dekavanadationen.

5) Untersuchungen in saurer Lösung

In saurer Lösung ist neben Dekavanadationen das Vanadylion VO_2^+ beständig. Um das Gleichgewicht möglichst weit zu Gunsten der Vanadylionen zu verschieben, werden Metavanadatlösungen mit vier Äquivalenten H^+ versetzt, also mit einem Überschuß von 2 Äquivalenten H^+ . Derartige Lösungen zeigen je nach der Vanadinkonzentration nach 45 - 60 Minuten keine Änderung der Durchlässigkeit mehr, das Gleichgewicht muß sich eingestellt haben. Die Lösungen können nach Ablauf dieser Zeit zu spektralphotometrischen Untersuchungen mit Oxalat-, Malonat-

und Succinationen verwendet werden.

In Abb. 3 ist die spektralphotometrische Titration von VO_2^+ mit neutralen Oxalationen graphisch dargestellt.

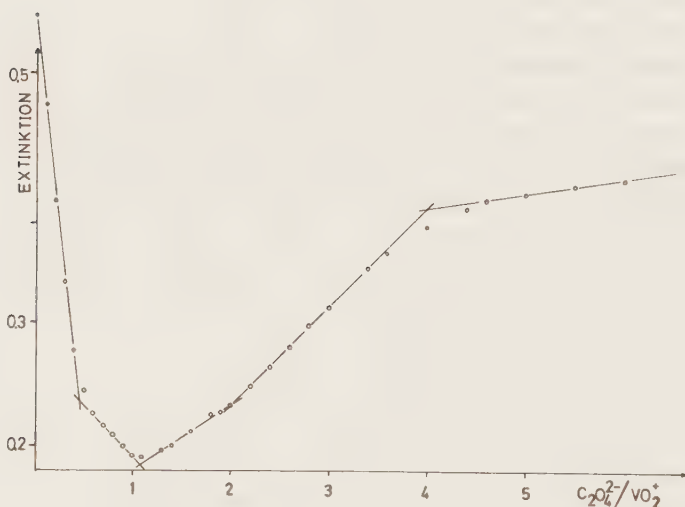
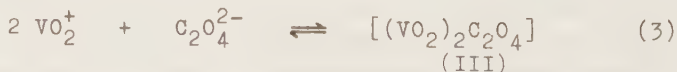


Abb. 3 Spektralphotometrische Titration von 10 ml 0,01 m NaVO_3 und 4 ml 0,1 n HClO_4 mit 0,02 m $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\lambda = 350 \text{ nm}$

Im Diagramm werden bei den $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} : \text{VO}_2^+$ -Verhältnissen 0,5:1, 1:1, 2:1 und 4:1 Schnittpunkte erhalten.

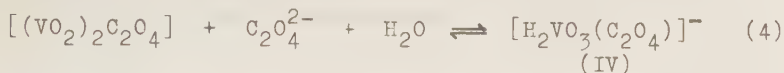
Der Schnittpunkt bei dem Verhältnis 0,5:1 kann als Komplexbildung zwischen dem VO_2^+ -Kation und den beiden Carboxylatgruppen des Oxalations zu dem ungeladenen Komplex $[(\text{VO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ (III) formuliert werden.



Einen Hinweis auf eine Verbindung, die auf zwei VO_2^+ -Ionen ein Oxalation enthält, kann auch aus einer Folgereaktion der Hydrolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Gegenwart von Oxalsäure erhalten werden.

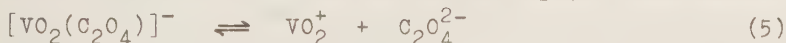
Bei Zusatz von Basen zu den schwach gelb gefärbten Lösungen von (III) tritt kein Abbau zu Monovanadat- und Oxalationen, und damit Entfärbung der Lösung ein. Das läßt darauf schließen, daß in (III) das Vanadin(V) als VO_2^+ -Kation vorliegt.

Wie aus Abb. 3 hervorgeht, wird (III) in saurer Lösung bei weiterer Zugabe von Oxalationen in ein noch schwächer gelbgefärbtes 1:1-Oxalatovanadation überführt (IV).



Die Lösung von (IV) wird auf Zusatz von OH^- entfärbt, der Abbau zu Monovanadationen und Oxalationen ist vollständig.

(IV) kann daher nicht als Komplexion $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$ das gemäß



dissoziiert, formuliert werden. Der alkalische Abbau eines solchen Anions müßte über die Stufe der orangefarbenen Dekavanadationen führen und infolgedessen unvollständig sein, was jedoch nicht der Fall ist. Auch die Umsetzung von (IV) mit überschüssigen Oxalationen zu $[\text{HVO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ (II) läßt nur den Schluß zu, daß (IV) als Kondensationsprodukt aus monomeren Vanadat- und Oxalationen formuliert werden kann.

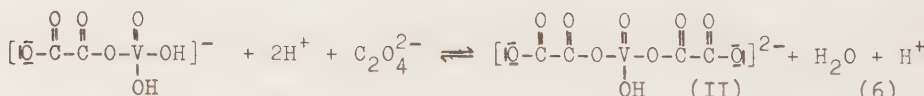
In Abb. 3 ist im Anschluß an die Bildung eines 2:1-Komplexes ein weiterer Schnittpunkt bei dem $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}:\text{VO}_2^+$ -Verhältnis 4:1 zu erkennen, der auf die Bildung eines 4:1-Komplexes deuten könnte. H. Kurihana und T. Nozaki²¹⁾ hatten auf Grund spektralphotometrischer Untersuchungen an oxalathaltigen Vanadatlösungen die Existenz eines Komplexions $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{7-}$ angenommen.

Folgende Untersuchungen zeigen jedoch, daß es sich bei dem Schnittpunkt $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}:\text{VO}_2^+ = 4:1$ nicht um einen Hinweis auf dieses Komplexion handeln kann:

- 1) Die Extinktionswerte einer Lösung, die durch Mischen von 1/100 Mol Natriummetavanadat, 4/100 Molen HClO_4 und 4/100 Molen $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (in der angegebenen Reihenfolge!) entstanden ist, stimmen gut mit denen einer gleichkonzentrierten Lösung überein, in der das Dioxalatomonovanadation $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ aus Metavanadat und Natriumhydrogenoxalat gebildet wurde, und anschließend 2 Mole $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und 2 Mole HClO_4 zugegeben wurden.

- 2) Der Zusatz von neutralen Oxalationen zu einer Lösung von $\text{Na}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bewirkt keine Extinktionsänderung.
- 3) Bei der Zugabe von H^+ zu Lösungen, die pro $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ zwei Mole neutraler Oxalationen enthalten, ändern sich die Extinktionswerte nicht.
- 4) Aus Lösungen, die 1 Mol V_2O_5 , 8 Mole Oxalsäure und 14 Mole Kaliumacetat enthalten, oder pro $\text{K}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ je zwei Mole HCl und $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, läßt sich kein 4:1-Oxalatovanadatkomplex isolieren, es kristallisiert stets der 2:1-Komplex $\text{K}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aus.

Die bei den Verhältnissen $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}:\text{VO}_2^+ = 2:1$ und $4:1$ auftretenden Schnittpunkte müssen demnach den Dioxalatomonovanadationen (II) bzw. (I) entsprechen. Das am Schnittpunkt $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}:\text{VO}_2^+ = 2:1$ vorliegende protonierte Dioxalatomonovanadation (II) dissoziiert offenbar leichter Protonen ab, als das Hydrogenoxalation HC_2O_4^- ($K_2 = 5,18 \cdot 10^{-5}$). Daher wird bei weiterer Zugabe neutraler Oxalationen (II) deprotoniert unter gleichzeitiger Bildung von (I) und HC_2O_4^- . Zur Umwandlung der protonierten Stufe (II) in die unprotonierte Stufe (I) des Dioxalatomonovanadations werden 2 Mole Oxalationen verbraucht, da die Lösung 2 Mole H^+ pro VO_2^+ enthält. Die Bildung von (II) erfordert aber nach Gleichung (6) nur ein Mol H^+ . Am Schnittpunkt $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}:\text{VO}_2^+ = 2:1$ enthält die Lösung daher neben einem Mol $[\text{HVO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ noch ein Mol H^+ .



Die Lösungen des Dioxalatomonovanadations (II) und (I) werden durch OH^- vollständig unter Entfärbung zu Monovanadat- und Oxalationen abgebaut. In Übereinstimmung mit Abb. 2 zeigt die protonierte Stufe (II) das geringere und die unprotonierte Stufe (I) das größere Lichtabsorptionsvermögen. Alle Lösungen, die Oxalatovanadationen(V) enthalten, sind schwach gelb gefärbt.

Dioxalatomonovanadationen, die sich sowohl aus VO_2^+ durch Zugabe von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ als auch aus V_{4012}^{4-} durch Zugabe von NaHC_2O_4 bilden, sind sowohl in saurer als auch in annähernd neutraler Lösung ($\text{pH} = 5,4$) beständig, während der 1:1-Komplex

nur in stark saurer Lösung beständig ist. Aus diesem Grunde erhält man beim Ansäuern von oxalathaltigen Lösungen, deren $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}:\text{VO}_2^+$ -Verhältnis ≥ 2 ist, ausschließlich Dioxalatomonovanadationen. Ist das Verhältnis < 2 , werden neben den schwach gefärbten Oxalatovanadationen immer Dekavanadationen gebildet.

Die spektralphotometrische Titration von VO_2^+ mit Oxalsäure anstelle von neutralen Oxalationen liefert bei den $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}:\text{VO}_2^+$ -Verhältnissen 0,5:1 und 1:1 Schnittpunkte. In Abb. 4 ist diese Titration graphisch dargestellt.

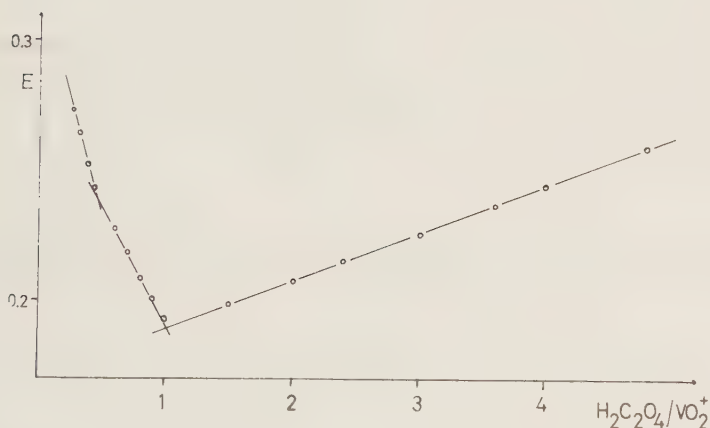


Abb. 4 Spektralphotometrische Titration von 10 ml 0,01 m NaVO_3 und 4 ml 0,1 n HClO_4 mit 0,02 m $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\lambda = 350 \text{ nm}$

Die Extinktionswerte zeigen beim Vergleich mit denen, die im System $\text{VO}_2^+/\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ erhalten wurden, gute Übereinstimmung. Es werden aber in diesem System keine Schnittpunkte bei den $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}:\text{VO}_2^+$ -Verhältnissen 2:1 und 4:1 erhalten. Das könnte daran liegen, daß die Dissoziation der Oxalsäure durch den großen Überschuß an H^+ soweit zurückgedrängt ist, daß keine quantitative Umsetzung erfolgt.

Werden VO_2^+ -Lösungen mit Malonsäure spektralphotometrisch titriert, so erhält man mehr oder weniger stark gekrümmte Kurvenzüge abnehmender Extinktion. Eine Auswertung der Messungen ist nicht möglich. Daß die Extinktionswerte bei der Zugabe freier Malonsäure abnehmen, deutet aber auf eine Komplexbildung hin. K.B. Jatzimirski und W.Je. Kalinina²²⁾ haben die Existenz eines Malonatkomplexes $[\text{VO}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4]^-$ auf Grund kinetischer Untersuchungen in Vanadin(V) und Malonsäure enthaltendem Reaktionsmedium abgeleitet. Die Lösungen waren bezüglich des Vanadins und der Malonsäure sehr verdünnt. Auf Grund gleichartiger Untersuchungen in Vanadin(V) und Bernsteinsäure enthaltendem Reaktionsmedium konnten die Autoren die Existenz eines Succinatkomplexes nicht nachweisen.

Werden VO_2^+ -Lösungen mit neutralen Malonat- bzw. Succinationen versetzt, so tritt eine Extinktionserhöhung ein, die auf die Bildung von Dekavanadationen zurückzuführen ist.

Das Gleichgewicht



wird durch die Pufferwirkung der zugesetzten Malonat- bzw. Succinationen zugunsten der Dekavanadationen verschoben. Im Falle der Titration mit Natriummalonat läßt sich aber auf Grund von Extinktionsvergleichen mit Lösungen, denen anstelle von Natriummalonat äquimolare Mengen Natriumacetat zugesetzt werden, eine Komplexbildung zwischen VO_2^+ - und Malonationen nicht mit Sicherheit ausschließen.

Im Vergleich dazu ist eine Komplexbildung in saurer succinathaltiger Lösung wegen des bedeutend geringeren Dissoziationsvermögens der Bernsteinsäure ($K_1 = 6,5 \cdot 10^{-5}$) nicht mehr möglich. Extinktionsvergleiche zeigen, daß bei der Titration von VO_2^+ mit Natriumsuccinat ausschließlich Dekavanadationen gebildet werden.

B) Konduktometrische und potentiometrische Untersuchungen

1) Durchführung der Messungen

Leitfähigkeitsmessungen werden mit dem "Konduktoskop" Typ E 365 B der Firma "Methrom" durchgeführt. Als Meßzelle dient ein Leitfähigkeitsgefäß von 35 mm Durchmesser mit zwei im

Abstand von 30 mm angebrachten platiniierten Platinelektroden mit einer Fläche von $1,2 \text{ cm}^2$. Die Meßzelle ist an einen Ultra-Thermostaten angeschlossen, sodaß alle Messungen bei einer konstanten Temperatur $(25 \pm 0,4)^\circ\text{C}$ durchgeführt werden können. Die Titerlösung wird mit einer Mikrobürette zugegeben, deren Spitze zu einer langen Kapillare ausgezogen ist und in die Meßlösung eintaucht. Das Volumen der zu untersuchenden Lösung wird auf 70 ml aufgefüllt. Während der Messung wird die Lösung kräftig gerührt.

Die potentiometrischen Messungen werden mit einer Einstabmeßkette (Typ 405) der Firma 'Ingold' (Frankfurt/Main) und einem Präzisions-pH-Meter (Typ 35) der Firma 'Knick' (Berlin) durchgeführt. Die Auswertung der potentiometrischen Titrationsen erfolgt durch Differenzbildung der aufeinanderfolgenden mV-Werte und Auftragen von ΔmV gegen ml Titerlösung.

Um zu besser gesicherten Ergebnissen zu gelangen, als sie jeweils mit einem Meßverfahren allein erhalten werden, wurde die konduktometrische und potentiometrische Indikation bei den Titrationsen (abgesehen vom System Metavanadat/Oxalationen) gleichzeitig durchgeführt. Das wird durch Einbringen der Einstabmeßkette in das Leitfähigkeitsgefäß ermöglicht.

2) Untersuchungen im System Metavanadat-/Oxalationen

Die Titration von Natriummetavanadat mit Natriumoxalat liefert in Übereinstimmung mit den optischen Messungen keinen Hinweis auf eine Reaktion von Metavanadationen mit Oxalationen.

Titriert man Metavanadationen mit Natriumhydrogenoxalat, so tritt bei dem Verhältnis $\text{NaHC}_2\text{O}_4:\text{NaVO}_3 = 2,01:1$ ein schwach ausgebildeter Knickpunkt auf, der auf die Bildung eines Komplexions $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^{3-}$ hindeutet.

Die konduktometrische Titration einer Metavanadatlösung mit Oxalsäure liefert dagegen keine eindeutig auswertbaren Ergebnisse, da bei dieser Reaktion Dekavanadationen und Oxalovanadationen nebeneinander gebildet werden.

3) Untersuchungen an Dioxalatomonovanadaten

a) Titration von $K_3[VO_2(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$ mit HCl

Verschieden konzentrierte Lösungen des Komplexes ($0,25 - 1 \cdot 10^{-2} m$) werden mit $0,1n$ HCl titriert. Die graphische Darstellung der konduktometrischen Titration zeigt bis zu dem Verhältnis $1,5$ bis 2 $HCl/K_3[VO_2(C_2O_4)_2]$ einen gekrümmten Kurvenverlauf. Danach geht die Kurve in die Säureüberschußgerade über. Die potentiometrische Titration zeigt einen gut ausgebildeten Kurvenverlauf, ohne einen Hinweis auf verschieden stark protonierte Komplexionen zu geben.

b) Abbau von $K_3[VO_2(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$ mit NaOH

Verschieden konzentrierte Lösungen des Komplexes ($2 - 5 \cdot 10^{-3} m$) werden mit $0,1$ bis $0,4 n$ NaOH titriert. In Abb. 5a ist die konduktometrische Titration graphisch dargestellt.

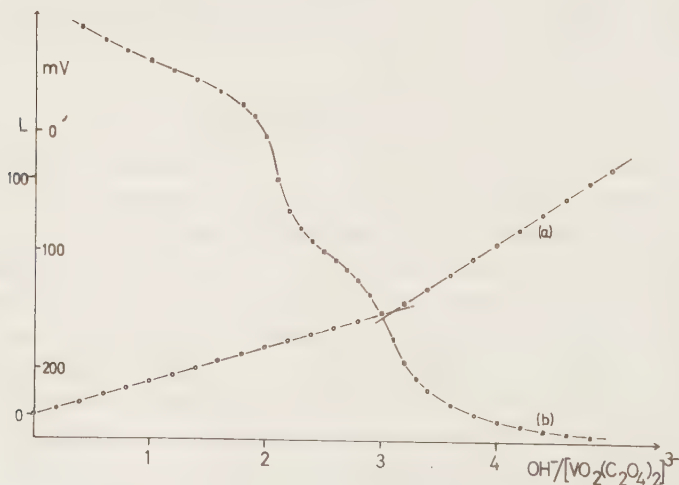


Abb. 5 (a) konduktometrische, (b) potentiometrische Titration von $20 ml$ $0,01 m$ $K_3[VO_2(C_2O_4)_2]$ mit $0,4 n$ NaOH

Das Diagramm läßt einen Knickpunkt bei $3 \text{ OH}^- / [\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ erkennen. Der im Anschluß an den Schnittpunkt auftretende steilere Ast stellt die Laugenüberschußgerade dar. Nach der Zugabe von 3 Äquivalenten OH^- ist die Lösung farblos. Sie kann also nur Monovanadat- und Oxalationen enthalten. Der vollständige Abbau läßt sich wie folgt formulieren:



Die potentiometrische Titration, die in Abb. 5b graphisch dargestellt ist, zeigt, daß dieser Abbau in zwei Schritten erfolgt. Es treten bei 2OH^- und 3OH^- pro $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ pH-Sprünge auf. Hiernach läßt sich der Abbau wie folgt formulieren:



c) Abbau von $(\text{NH}_4)_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit NaOH

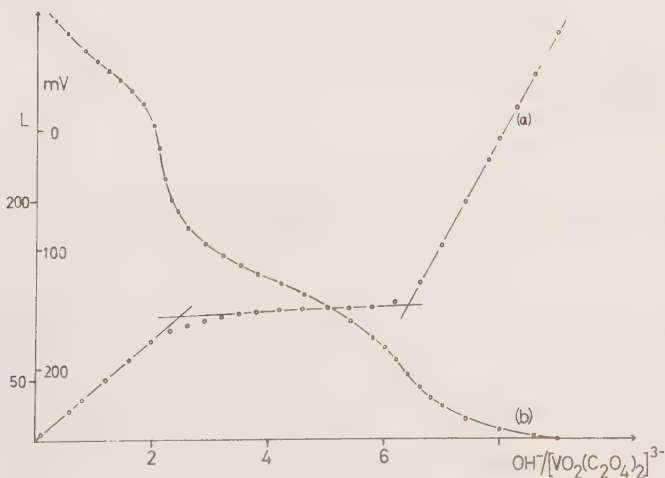


Abb. 6 (a) konduktometrische, (b) potentiometrische Titration von 20 ml 0,01 m $(\text{NH}_4)_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ mit 0,4 n NaOH

Die graphische Darstellung der Titration von $2,5 \cdot 10^{-3}$ m $(\text{NH}_4)_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ mit 0,4 n NaOH zeigt ein völlig anderes Bild als die entsprechende Titration des Kaliumsalzes, wie aus Abb. 6 zu erkennen ist. Die konduktometrische Titrationskurve (a) gibt Auskunft über den Verbrauch von 2,4 und 6,4 Äquivalenten Base pro Äquivalent Salz. Abb. 6b stellt die graphische Darstellung der potentiometrischen Titration dar. Sie zeigt pH-Sprünge bei den gleichen Base/Salz-Verhältnissen, bei denen in der konduktometrischen Titration Knickpunkte zu erkennen sind. Zu Beginn der Laugenüberschußgerade ist die Lösung entfärbt, das heißt, der Komplex ist vollständig abgebaut.

Bei dem Abbau von $(\text{NH}_4)_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ liefert die konduktometrische und die potentiometrische Titration die gleichen Ergebnisse, die wie folgt gedeutet werden können:



C) Präparative Untersuchungen in wäßrigem Medium

1) Nachweis und Darstellung der freien Dioxalatomonovanadinsäure

Auf Grund optischer, konduktometrischer und potentiometrischer Untersuchungen wurde festgestellt, daß sich die Dioxalatomonovanadate durch gute Beständigkeit auszeichnen. In einer 0,01 m $(\text{NH}_4)_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ -Lösung konnte auch nach dreißigtägigem Stehen unter Lichteinwirkung kein Vanadin(IV) nachgewiesen werden. Aus diesem Grunde wurde versucht, das Kaliumsalz mit Hilfe eines sauren Ionenaustauschers (Dowex 50) in die freie Säure umzuwandeln. Mehrfach wurden 0,002 Mole $\text{K}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 430,34$ mg in wenig Wasser gelöst auf eine Austauschersäule von 15 mm lichter Weite und 150 mm Füllhöhe aufgegeben und mit Wasser eine blaßgelbe stark saure Lösung ausgetrieben. Das Lösungsvolumen betrug nach dem Austausch 100 ml, somit handelt es sich um 0,02 molare Lösungen bezogen auf das Anion $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$. Gleichzeitig

durchgeführte konduktometrische und potentiometrische Titrationen derartiger Lösungen zeigen, daß die Dioxalatomonovanadinsäure eine starke Säure ist, deren Wasserstoffatome stufenweise abdissoziieren.

In Abb. 7 ist die konduktometrische (a) und potentiometrische (b) Titration von 20 ml $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ Lösung mit $0,1 \text{ n}$ NaOH eine Stunde nach dem Ionenaustausch graphisch dargestellt.

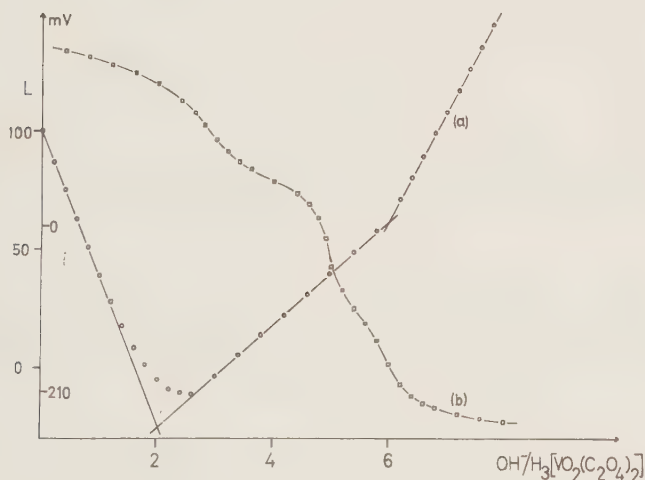
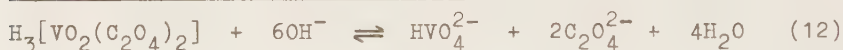
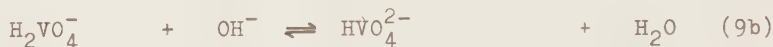


Abb. 7 (a) konduktometrische, (b) potentiometrische Titration von 20 ml $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ $\text{H}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ mit $0,1 \text{ n}$ NaOH

Die konduktometrische Titration zeigt Knickpunkte nach der Zugabe von zwei und sechs Äquivalenten Base pro Äquivalent Säure, wogegen bei der potentiometrischen Titration pH-Sprünge bei 3; 5 und 6 Äquivalenten Base auftreten. Das zeigt, daß zwei Protonen gleich stark dissoziieren und sich wie Protonen einer starken Säure verhalten, während das dritte Proton nur noch schwach sauren Charakter besitzt. Das stimmt gut mit den Ergebnissen von spektralphotometrischen Untersuchungen, die ebenfalls auf die Existenz eines protonierten Dioxalatomonovanadions $[\text{HVO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ (II) hinweisen, überein.

Die bei 5 und 6 Äquivalenten Base pro $\text{H}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ auftretenden Knickpunkte und pH-Sprünge zeigen den Abbau des Anions zu Monovanadationen und Oxalationen an, der sich an der völligen Entfärbung der Lösung zeigt und der schon im vorhergehenden Kapitel erläutert wurde.

Die Titration der Säure und der Abbau des Anions lassen sich wie folgt formulieren:



Löst man in der Kälte "lösliches V_2O_5 " in einer äquivalenten Menge Oxalsäure, so erhält man ebenfalls die gelbe stark saure Lösung der freien Dioxalatomonovanadinsäure:



Eine derartige Lösung liefert bei der kombinierten konduktometrischen und potentiometrischen Titration die gleichen Ergebnisse, wie die oben beschriebenen Lösungen, die man durch Ionenaustausch erhielt.

Versuche, die freie Säure aus wäßriger Lösung durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlensstoff, Chloroform, Benzol, Xylol, Cyclohexanol, Äther, Essigester und Acetanhydrid zu isolieren, schlugen fehl. Beim Einengen der Säurelösung bei Zimmertemperatur über $\text{KOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ bilden sich blaue Nadeln, es entsteht eine Verbindung des vierwertigen Vanadins. Dagegen ist es möglich, die Säure auf folgendem Wege zu isolieren:

- 1) $2,5 \cdot 10^{-4}$ Mole V_2O_5 (löslich) werden bei 0°C unter Ausschluß von Lichteinwirkung in 50 ml $2 \cdot 10^{-2}$ molarer Oxalsäure gelöst. Die klare, hellgelbe Lösung wird möglichst schnell eingefroren und 7 Stunden bei 1 Torr gefriergetrocknet.
- 2) $1,25 \cdot 10^{-3}$ Mole V_2O_5 (löslich) werden zusammen mit $5 \cdot 10^{-3}$

Molen Oxalsäure in 170 ml Wasser unter Ausschluß von Lichteinwirkung bei 0°C gelöst. Die Lösung wird auf etwa 40 ml im Vakuum eingeengt, eingefroren und 10 Stunden bei 1 Torr gefriergetrocknet.

Analysenergebnisse:	% V	gef.	17,23	17,24	17,22
		ber.	17,10		
	% C	gef.	15,81	15,88	15,97
		ber.	16,12		

Die Verbindung der Zusammensetzung $H_3[VO_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ besteht aus gelb gefärbten kleinen Nadeln, ist stark hygroskopisch und nur bei tiefen Temperaturen (etwa -15°C) längere Zeit beständig. Besonders bei Lichteinwirkung, aber auch bei höheren Temperaturen (etwa Zimmertemperatur) wird die Substanz infolge Reduktion des fünfwertigen Vanadins zersetzt. Die wäßrige Lösung der Säure ist ebenfalls gegen Lichteinwirkung und Wärme empfindlich, ihre Beständigkeit nimmt jedoch mit geringer werdender Konzentration zu.

2) Darstellung und Eigenschaften von Dioxalatomonovanadaten

Eine gute Methode zur Darstellung der neutralen Alkalidioxalatomonovanadate ist die Umsetzung von Alkalimetavanadat mit äquivalenten Mengen Alkalihydrogenoxalat¹⁶⁾. Das von den gleichen Autoren beschriebene Verfahren durch Auflösen von V_2O_5 in heißer Alkalioxalatlösung ist dagegen weniger geeignet, da neben den gewünschten Dioxalatomonovanadaten Dekavanadate gebildet werden. Die Trennung beider Verbindungen macht wegen der geringen Löslichkeitsunterschiede Schwierigkeiten.

Der Versuch, das Cäsiumsalz $Cs_3[VO_2(C_2O_4)_2] \cdot aq.$ durch Umsetzung von $CsVO_3$ mit $CsHC_2O_4$ zu gewinnen, schlug fehl. Es bildet sich statt dessen ein gelbes schwerlösliches Cäsiumpolyvanadat von bisher unbekannter Zusammensetzung. Das gleiche Produkt wurde von F. Preuss²⁸⁾ bei der Reaktion von $CsVO_3$ mit Weinsäure beobachtet.

Wegen der geringen Löslichkeit von Metallvanadaten, Erdalkalivanadaten und -oxalaten gelang es bisher nicht, nach den oben beschriebenen Verfahren Salze mit Erdalkali- oder anderen Metallkationen darzustellen. Die Alkalidioxalatomonovanadate sind leicht in Wasser löslich. Da im Gegensatz dazu das

Bariumsalz schwer löslich ist, gelang es A. Rosenheim und H. Itzig¹⁷⁾, das Salz $\text{Ba}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ durch doppelte Umsetzung des Ammoniumsalzes mit BaCl_2 darzustellen. Bei gleichen Versuchen mit anderen Erdalkalisalzen, Metallacetaten oder -chloriden kommt es in den meisten Fällen zur Bildung schwerlöslicher Erdalkali- oder anderer Metalloxalate, da die neutralen Lösungen auf Grund geringfügiger hydrolytischer Spaltung von $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ nach Gleichung (1) stets freie Oxalationen enthalten und das Gleichgewicht durch die kleinen Löslichkeitsprodukte der sich bildenden Metalloxalate immer zuungunsten des Komplexions verschoben wird.

Ein anderer Weg zur Darstellung von Dioxalatomonovanadaten beruht auf der vorsichtigen Umsetzung der dreibasigen Dioxalatomonovanadinsäure mit äquivalenten Mengen anorganischer Basen (Hydroxiden, Carbonaten oder Acetaten) oder organischer Basen (Heterocyclen, Aminen) Diese Methode führt aber nur dann mit Sicherheit zum Erfolg, wenn die Lösungen nach dem Zusatz der Basen einen pH-Wert von etwa 5 haben, die Kationen in schwach saurer Lösung keine schwerlöslichen Oxalate bilden und die organischen Basen von fünfwertigem Vanadin nicht oxidiert werden.

a) Darstellung von $\text{Rb}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

181,9 mg V_2O_5 p.a. $\hat{=}$ $1 \cdot 10^{-3}$ Mol werden zusammen mit 504,3 mg $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\hat{=}$ $4 \cdot 10^{-3}$ Mole in 100 ml Wasser unter Schütteln und unter Ausschluß von Lichteinwirkung gelöst. 692,8 mg Rb_2CO_3 $\hat{=}$ $3 \cdot 10^{-3}$ Mole werden, in 10 ml Wasser gelöst, der gelben Lösung unter heftigem Rühren langsam zugesetzt. Der pH-Wert der Lösung stellt sich unter Austritt von CO_2 auf 5 ein. Man läßt 1 h bei 5°C stehen und engt dann bei 1 Torr ein. Aus der schwach grünen Lösung lassen sich nach mehreren Stunden gelbe Kristalle isolieren.

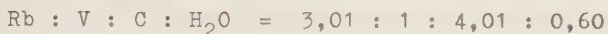
Die untersuchten Salze wurden aus nicht eingeeengten Lösungen wie folgt erhalten:

Versetzen der Lösung mit 150 ml Dioxan, zweistündiges Stehen bei 5°C , weiteres Versetzen mit 150 ml Alkohol und 24-stündiges Stehen bei 5°C . Man erhält auf diese Weise aus gelben Lösungen bis zu 1 cm lange Kristallnadeln, die nach dem Absaugen mit Dioxan gewaschen und über P_2O_5 im Vakuum getrocknet werden.

In Wasser ist die Verbindung gut löslich, (pH = 5).

% V	gef.	9,62	9,73	9,65
	ber.	9,72		
% C	gef.	9,15	9,16	9,15
	ber.	9,16		
% Rb	gef.	48,67	48,84	48,62
	ber.	48,89		

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

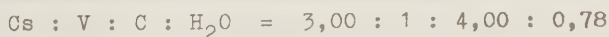


b) Darstellung von $\text{Cs}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

181,9 mg V_2O_5 und 504,3 mg $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in 100 ml Wasser unter Schütteln und unter Ausschluß von Lichteinwirkung gelöst. 977,5 mg Cs_2CO_3 werden in 30 ml Wasser gelöst und unter heftigem Rühren zugegeben. Dann läßt man die gelbe Lösung 1 h bei 5°C stehen, versetzt mit 140 ml Dioxan und 80 ml Äthanol, worauf eine ganz schwache Trübung einsetzt. Nach zweistündigem Stehen bei 5°C werden weitere 150 ml Alkohol zugegeben. Man läßt diese Lösung 20 Stunden bei 5°C stehen und erhält gelbe Nadeln, die abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und im Vakuum über Paraffinschnitzeln getrocknet werden. In Wasser zeigt das Produkt das gleiche Verhalten wie das vorher beschriebene Rubidiumsals.

% V	gef.	7,60	7,57	7,57
	ber.	7,54		
% C	gef.	7,14	7,16	7,15
	ber.	7,12		
% Cs	gef.	59,35	59,38	59,40
	ber.	59,01		

Die Substanz hat die Zusammensetzung



c) Darstellung von $\text{Ba}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

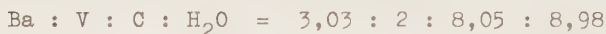
0,364 g V_2O_5 und 1,085 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in 150 ml Wasser unter Schütteln gelöst. 1,641 g $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden in 30 ml Wasser gelöst und unter heftigem Rühren zugegeben.

Nach kurzer Zeit (15 sec.) fällt ein blaßgelber Niederschlag aus, der nach 10 Minuten abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Das Produkt wird 16 Stunden im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Es ist in Wasser kaum, in Mineralsäuren dagegen gut löslich.

Im Gegensatz zu dem von A. Rosenheim und H. Itzig¹⁷⁾ beschriebenen Produkt mit 16 H_2O enthält dieses Bariumsalz nur 9 H_2O . Das kann durch die Trocknung über P_2O_5 bedingt sein, denn die Dioxalatomonovanadate verlieren bei scharfem Trocknen weitgehend das Kristallwasser, ohne daß sie dabei zerstört werden.

% V	gef.	9,25	9,26	9,35
	ber.	9,33		
% C	gef.	8,81	8,76	8,86
	ber.	8,80		
% Ba	gef.	37,87	37,89	38,11
	ber.	37,73		

Die Verbindung hat die Zusammensetzung



d) Darstellung von $(C_4H_9NH_3)_3[VO_2(C_2O_4)_2]$

(n-Butylammonium-dioxalatomonovanadat)

181,9 mg V_2O_5 und 504,3 mg $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ werden in 100 ml Wasser gelöst. 0,59 ml n-Butylamin werden in 10 ml Wasser gelöst und unter Rühren zugefügt. Die gelbe Lösung wird nach 1 Stunde bei 1 Torr weitgehend eingeeengt. Unter Rühren wird Aceton eingegossen. Es bildet sich langsam ein sehr voluminöser, fast weißer Niederschlag. 2 Stunden nach der Fällung wird abgesaugt, mit Aceton gewaschen und bei 1 Torr über Blaugel getrocknet. Unter Lichteinwirkung färbt sich das isolierte feinstkristalline Produkt oberflächlich gelb. Die wäßrige Lösung hat einen pH-Wert von 5.

% V	gef.	10,56	10,52	10,54	10,57
	ber.	10,58			
% C _{ges.}	gef.	40,17	39,85	40,17	40,47
	ber.	39,92			
% C _{Ox.}	gef.	9,99	9,92	9,98	9,93
	ber.	9,98			
% N	gef.	8,72	8,76	8,66	8,71
	ber.	8,73			
% H	gef.	7,59	7,58	7,54	7,65
	ber.	7,54			

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

$$N : H : V : C_{Ox.} : C_{ges.} = 3,00 : 36,37 : 1 : 4,00 : 16,15$$

e) Darstellung von $(C_5H_{10}NH_2)_3[VO_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$
(Piperidinium-dioxalatomonovanadat)

272,8 mg V_2O_5 und 756,5 mg $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ werden in 150 ml Wasser gelöst. 0,9 ml Piperidin in 10 ml Wasser werden unter heftigem Schütteln zugefügt. Die gelbe Lösung wird nach einstündigem Stehen im Vakuum (1 Torr) eingengt und anschließend unter Rühren mit Aceton versetzt. Es bildet sich langsam ein blaßgelber Niederschlag, der nach 1 Stunde abgesaugt, mit Aceton gewaschen und bei 1 Torr über Blaugel getrocknet wird.

Wird das Aceton zu schnell oder unter zu langsamem Rühren zugegeben, scheiden sich aus der Lösung Öltröpfchen ab, aus denen durch Anreiben eine kristalline Masse erhalten werden kann, die jedoch anstelle von Kristallwasser auch Lösungsmittel enthalten kann, wie aus den Analysenwerten des Ansatzes 4 (Werte in Klammern) zu erkennen ist. Das Lösungsverhalten gegenüber Wasser stimmt mit dem der anderen Dioxalatmonovanadate überein.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

$$N : H : V : C_{Ox.} : C_{ges.} = 2,95 : 39,00 : 1 : 4,02 : 19,32$$

% V	gef.	9,11	9,26	9,08	(9,26)
	ber.	9,21			
% C _{ges.}	gef.	41,15	41,47	42,41	(52,10)
	ber.	41,23			
% C _{Ox.}	gef.	8,65	8,74	8,77	(8,72)
	ber.	8,68			
% N	gef.	7,64	7,39	7,45	(7,66)
	ber.	7,59			
% H	gef.	6,99	6,95	7,25	(7,45)
	ber.	7,28			

Alle hier beschriebenen Dioxalatomonovanadate sind schwach gelb bis gelb gefärbt, lösen sich mit Ausnahme des Bariumsalzes gut in Wasser und sind beständig. Der pH-Wert der Salzlösungen liegt bei etwa 5. Die Salze sind gut kristallisierte Verbindungen. Sie verlieren bei längerem Trocknen über P_2O_5 z.T. das Kristallwasser, ohne daß sie sich dabei zersetzen. Beim Erhitzen wurde oberhalb 150° Zersetzung beobachtet. Die Dioxalatomonovanadate und ihre wäßrigen Lösungen werden von 0,1 n NaOH quantitativ zu Oxalat- und Monovanadat-ionen abgebaut.

Bei der Umsetzung von Dioxalatomonovanadinsäure mit Calcium-, Strontium-, Lanthan-, Zink-, Cadmium- und Kupferacetat konnten auf Grund der Bildung schwerlöslicher Metalloxalate keine Dioxalatomonovanadate isoliert werden. Mit organischen Basen, die von fünfwertigem Vanadin oxydiert werden, wie Pyridin und Chinolin, gelang die Darstellung von Dioxalatomonovanadaten nicht. Die Umsetzung von Dioxalatomonovanadinsäure mit tert.-Butylamin und Dibutylamin liefert Dioxalatomonovanadate, die durch andere Reaktionsprodukte verunreinigt sind.

f) Versuche zur Isolierung saurer Dioxalatomonovanadate

Wie aus spektralphotometrischen und potentiometrischen Untersuchungen hervorgeht, dissoziiert die Dioxalatomonovanadinsäure stufenweise unter Bildung der Anionen $[HVO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ und $[VO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$. Die Salze des Anions $[VO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$ lassen sich auf mehreren Wegen gut isolieren.

Versuche, saure Salze darzustellen, wurden auf folgenden Wegen ohne Erfolg unternommen:

- a) $1 \cdot 10^{-3}$ Mole $K_3[VO_2(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$ werden in Wasser gelöst und unter Rühren langsam mit $1 \cdot 10^{-3}$ Molen $HClO_4$ versetzt. Der sich bildende weiße Niederschlag ($KClO_4$) wird abgesaugt und die Lösung mit Äthanol versetzt. Man erhält ein gelbliches Produkt der Zusammensetzung: $V : C : K = 1 : 3,34 : 2,11$.
- b) $1 \cdot 10^{-4}$ Mole V_2O_5 werden mit $4 \cdot 10^{-4}$ Molen Oxalsäure in 50 ml Wasser gelöst und mit $1 \cdot 10^{-4}$ Molen $Ba(NO_3)_2$ versetzt. Der ausfallende blaßgelbe Niederschlag hat die Zusammensetzung des neutralen Salzes $Ba_3[VO_2(C_2O_4)_2]_2 \cdot 9H_2O$.

Andererseits gelingt es jedoch bei der Umsetzung von Orthovanadinsäure-tert.-butylester mit Oxalsäure und Bariumperchlorat in Äthanol eine Verbindung zu isolieren, die sich von dem Anion $[HVO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ ableitet.

3) Diskussion der Struktur der Dioxalatomonovanadinsäure und ihrer Salze

Wichtige Hinweise auf die Konstitution der polykristallinen Dioxalatomonovanadinsäure und ihrer Salze lassen sich aus dem Bindungszustand des Wassers in diesen Verbindungen gewinnen. Mit Hilfe von Protonen-Breitlinien-Kernresonanz-Messungen ist es auf Grund der Linienform der ersten Ableitung der Protonenresonanzabsorptionskurve und der Größe des sog. zweiten Momentes²⁹⁾ möglich, zwischen Protonen, die im Kristallwasser, in Hydroxidgruppen (OH), in Oxoniumionen (H_3O^+) bzw. in Kapillarwasser (bewegliches Wasser) gebunden sind zu unterscheiden.

Eine Substanz enthält Protonen verschiedenen Bindungszustandes, z.B. OH-Gruppen und Kristallwasser, wie es in poly-sauren Salzen häufig der Fall ist. Die bei $90^\circ K$ gemessene Absorptionslinie setzt sich dann aus einem außenliegenden breiten Teil, der im wesentlichen auf das Kristallwasser, und einem schmalen Teil, der vorwiegend auf die OH-Gruppen zurückzuführen ist, zusammen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kristallwasser und Strukturwasser hängt der Wert des zweiten Momentes stark von dem Zahlenverhältnis der Kristallwasser- und Hydroxidprotonen ab.

Dioxalatomonovanadinsäure kann auf Grund ihrer Bildung als Kondensationsprodukt aus Orthovanadinsäure und Oxalsäure aufgefaßt werden. Man könnte sie dann mit der Strukturformel (A) beschreiben und erwarten, daß das Resonanzsignal die Anwesenheit von Hydroxidprotonen und Kristallwasserprotonen im Verhältnis 3:4 anzeigt. Andererseits besteht die Möglichkeit, daß in Analogie zur bekannten Hexachloroplatin(IV)säure $(\text{H}_3\text{O})_2^+[\text{PtCl}_6]^{2-}$ Oxoniumionen vorliegen. Das Vorliegen von Oxoniumionen in der Hexachloroplatin(IV)säure wurde von J.A.S. Smith und R.E. Richards³⁰⁾ durch KMR-Untersuchungen einerseits aus der Kurvenform andererseits auf Grund des verhältnismäßig großen zweiten Momentes von $\Delta H^2 = 31,2 \text{ Gauss}^2$ ermittelt. Beim Vorliegen von Oxoniumionen in der Dioxalatomonovanadinsäure müßte es sich um eine Komplexverbindung handeln, der man die oktaedrische Struktur (B) zuschreiben müßte.

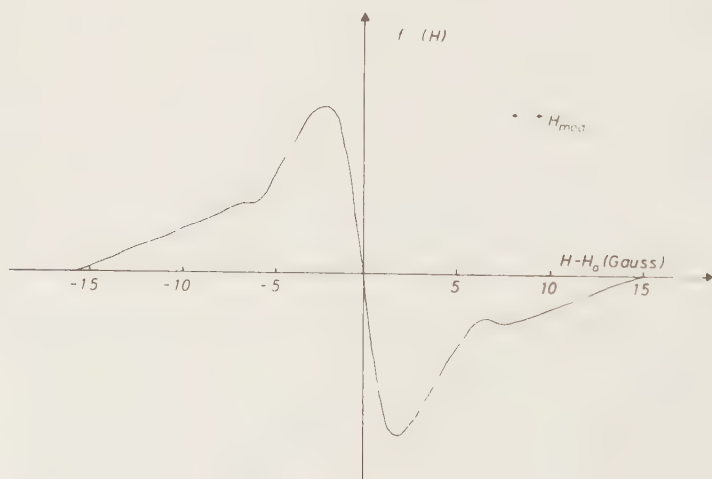
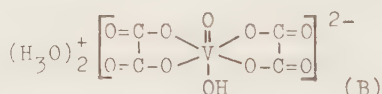
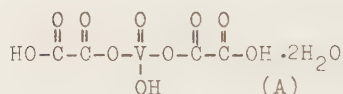


Abb. 8 Erste Ableitung der Protonenresonanzabsorptionskurve von $\text{H}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 90°K

--- In Abb. 8 ist das bei 90°K erhaltene Resonanzsignal ($\Delta H^2 = 21,5 \text{ Gauss}^2$) der polykristallinen Säure abgebildet. Die Linienform des Resonanzsignals läßt keinen Zweifel daran, daß in der Dioxalatomonovanadinsäure Hydroxidgruppen und Kristallwassermolekeln nebeneinander vorliegen. Die Linienform und das verhältnismäßig kleine zweite Moment von $\Delta H^2 = 21,5 \text{ Gauss}^2$ schließen die Anwesenheit von H_3O^+ -Gruppen eindeutig aus. Der experimentell ermittelte Wert des zweiten Momentes stimmen hinreichend genau mit einem Verhältnis der Hydroxid- zu den Kristallwasserprotonen von 3:4 überein; der von K. Wegener³¹⁾ durch Näherungsverfahren abgeschätzte Wert beträgt $\Delta H^2 = (20,5 \pm 2) \text{ Gauss}^2$. Danach muß der Dioxalatomonovanadinsäure im kristallisierten Zustand die Strukturformel (A) zugeschrieben werden.

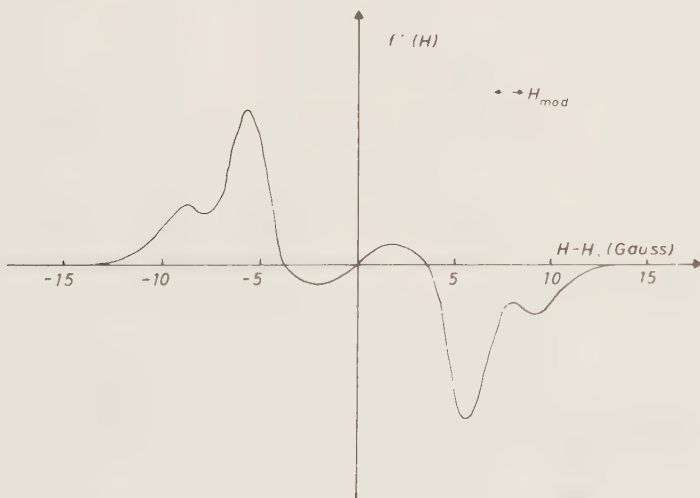


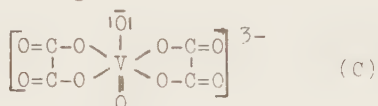
Abb. 9 Erste Ableitung der Protonenresonanzabsorptionskurve von $\text{K}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei 90°K

--- Abb. 9 zeigt das bei 90°K erhaltene Resonanzsignal ($\Delta H^2 = 23,0 \text{ Gauss}^2$) des Kaliumsalzes $\text{K}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Auf Grund der Linienform ist nachweisbar, daß das Salz, wie

zu erwarten, nur Kristallwasser enthält. Dieses Ergebnis wurde durch Remissionsmessungen bestätigt.

Über die Struktur und die Bindungsverhältnisse der Salze des Types $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{aq.}$ ist nur wenig bekannt. Das Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde von D.N. Sathyana-ryana und C.C. Patel¹⁹⁾ röntgenographisch untersucht. Die Autoren geben an, daß die rhombische Elementarzelle von der vierfachen Formeleinheit besetzt ist. Angaben über die räumliche Anordnung der Oxalatgruppen und die vom Vanadin betätigte Koordinationszahl fehlen.

Auf Grund IR-Messungen wird das Anion $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ in dem kristallisierten Salz von den gleichen Autoren 18) als Komplexion mit der linearen Baugruppe VO_2^+ mit oktaedrischer Struktur gedeutet, wobei das Wasser ausschließlich als Kristallwasser vorliegt.



Daß das Wasser ausschließlich als Kristallwasser vorliegt, stimmt zwar gut mit der KMR-Untersuchung überein (Abb. 9). Die kovalente Bindung der Oxalatgruppen (Absorption bei 1720 cm^{-1}) an das Vanadin und die Abwesenheit von Strukturwasser sind jedoch noch kein eindeutiger Beweis für das Vorliegen einer oktaedrischen Struktur im kristallisierten Zustand. Das IR-Spektrum zeigt bei 924 cm^{-1} eine Absorptionsbande, die der asymmetrischen O-V-O-Valenzschwingung zugewiesen wird. Die Lage der Bande deutet aber im Gegensatz zur Ansicht der Autoren nicht auf das Vorhandensein einer VO_2^+ -Gruppe.

Exakte Aussagen über die Struktur der Salze lassen sich aber nur nach röntgenographischer Ermittlung der Atomlagen von Vanadin und Sauerstoff im Kristallgitter gewinnen.

In der folgenden Tabelle 1 sind die nach Gruppenfrequenzen geordneten IR-Banden der Dioxalatomonovanadate und der Dioxalatomonovanadinsäure enthalten. Die Zuordnung erfolgt für die Banden der Oxalat(Carboxylat)-gruppen nach J. Fujita et al.³²⁾. Die Banden der Vanadatgruppe wurden durch Vergleich mit den IR-Banden des Cäsiummetavanadats zugeordnet.

Tabelle 1: Zuordnung der IR-Banden 4000-600 cm⁻¹ der Dioxalato-monovanadate und der Dioxalatomonovanadinsäure

$H_3[VO_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$	$Rb_3[VO_2(C_2O_4)_2] \cdot 1/2H_2O$	Zuordnung
3500st, 3440st	3470 m	ν (HOH)
1669 st	1645 st	δ (HOH)
1718 m, 1697st	1721st, 1684st	ν (C=O)
1442 s	1405 st	$\left\{ \begin{array}{l} \nu \text{ (O-C=O)} \\ \delta \text{ (O-C=O)} \\ \nu \text{ (C-C)} \end{array} \right.$
1345 s	1355 s	
1252 st	1277st, 1270st	
811 m	797 st	
969st, 920 s	907 st	ν_{as} (O-V-O)
877 m	890 st	ν_s (O-V-O)

$Cs_3[VO_2(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$	$Ba_3[VO_2(C_2O_4)_2]_2 \cdot 9H_2O$	Zuordnung
3410 st	3497st, 3420st	ν (HOH)
1665 st	1653 st	δ (HOH)
1712st, 1690st	1712st, 1698st	ν (C=O)
1400 st	1441 st	$\left\{ \begin{array}{l} \nu \text{ (O-C=O)} \\ \delta \text{ (O-C=O)} \\ \nu \text{ (C-C)} \end{array} \right.$
-	1337 s	
1274st, 1266st	1295st, 1286st	
791 st	805 m	
933 st	919 s, 900st	ν_{as} (O-V-O)
892 st	882 st	ν_s (O-V-O)

$(C_4H_9NH_3)_3[VO_2(C_2O_4)_2]$	$(C_5H_{10}NH_2)_3[VO_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$	Zuordnung
-	3550st, 3460st	ν (HOH)
-	1645 st	δ (HOH)
3060m, 2965st	2960 st	ν (NH)
1713st, 1681st	1713st, 1690st	ν (C=O)
1417 st	1417 st	$\left\{ \begin{array}{l} \nu \text{ (O-C=O)} \\ \delta \text{ (O-C=O)} \\ \nu \text{ (C-C)} \end{array} \right.$
1345 s	1316 s	
1291 st	1285 st	
793 st	792 st	
911 st	910 st	ν_{as} (O-V-O)
859 st	890 st	ν_s (O-V-O)

st stark, m mittel, s schwach

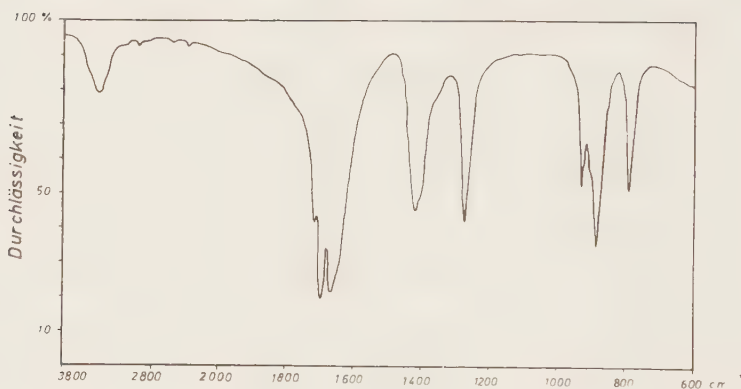


Abb. 10 IR-Spektrum des $\text{Cs}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

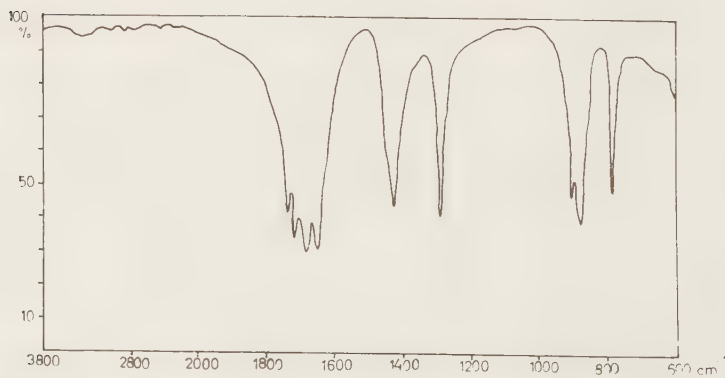


Abb. 11 IR-Spektrum des $\text{Cs}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (aufgenommen nach sechzehnständigem Trocknen von $\text{Cs}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 80°C).

Die Spektrogramme wurden mit dem Beckmann Spektralphotometer IR 7 aufgenommen. Die handgemörserten Substanzen werden in Mengen von 3 bis 5 mg mit KBr gepreßt. Die Aufnahmen erfolgten nach dem Doppelstrahlverfahren im Meßbereich $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ bei 0-100% Spreizung und den Geschwindigkeiten 80 und $20 \text{ cm}^{-1}/\text{Minute}$.

Das CsVO_3 zeigt im Wellenzahlenbereich $1100 - 600 \text{ cm}^{-1}$ drei charakteristische Banden, die wie folgt zugeordnet werden: $930 \text{ cm}^{-1} \nu_{\text{as}} \text{ O-V-O}$, $866 \text{ cm}^{-1} \nu_{\text{s}} \text{ O-V-O}$, $693 \text{ cm}^{-1} \nu_{\text{as}} \text{ V-O-V}$. Der niedrige Wert von $\nu_{\text{as}} \text{ O-V-O}$ deutet darauf hin, daß diese Gruppe nur sehr geringen Doppelbindungscharakter hat. Das geht aus dem Vergleich mit salzartigen Verbindungen von K. Dehnicke und J. Weidlein³³⁾ hervor. Der größte Doppelbindungsanteil der O-V-O-Gruppe liegt im VO_2^+ -Kation vor, wie aus Untersuchungen der Verbindungen VO_2^+F^- und $\text{VO}_2^+\text{SbF}_6^-$ hervorgeht. Die asymmetrische Valenzschwingung des VO_2^+ -Kations liegt bei 1024 bzw. 1028 cm^{-1} . In der monomeren Verbindung VO_2Cl , in der das Chlor stärker kovalent gebunden vorliegt, tritt nach K. Dehnicke³⁴⁾ eine Verschiebung der Valenzschwingungsbande nach längeren Wellenlängen hin auf. (997 cm^{-1}).

Ein hoher Doppelbindungsanteil einer V-O-Bindung ist nach K. Dehnicke und J. Weidlein³³⁾ durch die Lage der asymmetrischen O-V-O-Valenzschwingung im IR-Spektrum gekennzeichnet. Im gleichen Wellenzahlenbereich tritt auch die Streckvalenzschwingung der Gruppe V=O der kovalenten Verbindungen VOF_3 ³⁵⁾ (1060 cm^{-1}), VOCl_3 ³⁶⁾ (1035 cm^{-1}) und VOBr_3 ³⁷⁾ (1024 cm^{-1}) auf.

Die Bande der asymmetrischen Valenzschwingung O-V-O liegt im Cäsiummetavanadat CsVO_3 bei 930 cm^{-1} . Cäsiummetavanadat ist kettenförmig aus VO_4 -Tetraedern, die über gemeinsame Ecken miteinander verbunden sind, aufgebaut.

Die in den Dioxalatomonovanadaten beobachteten asymmetrischen O-V-O-Valenzschwingungsbanden liegen bei $900 - 930 \text{ cm}^{-1}$, die symmetrischen O-V-O-Valenzschwingungsbanden bei $860 - 890 \text{ cm}^{-1}$. Die niedrigen Werte für die asymmetrische Valenzschwingung und das Auftreten der symmetrischen Valenzschwingungsbande sprechen nicht für das Vorliegen einer linearen VO_2^+ -Gruppe im $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$. Auf Grund dieser Ergebnisse kann die von D.N. Sathyanarayana und C.C. Patel¹⁸⁾ angenommene oktaedrische Struktur des Anions nicht bestätigt werden.

Die gute Übereinstimmung der Bandenlage in den IR-Spektren der Säure und der Salze läßt darauf schließen, daß die Oxalatgruppen in der Säure und den Salzen in der gleichen Weise gebunden ist.

W. Griffith und T.D. Wickins³⁸⁾ diskutieren unter der Voraussetzung der Gültigkeit von Formel C (Seite 30) für das Ammoniumdioxalatomonovanadat cis-Konfiguration der Sauerstoffatome der VO_2 -Gruppe. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt eine Bande, die nur der symmetrischen O-V-O-Valenzschwingung zugeordnet werden könnte. Diese Schwingung kann ausschließlich bei nichtlinearer Anordnung der VO_2 -Gruppe IR-aktiv sein. Die Formel A (Seite 28) mit tetraedrischer Koordination der Liganden am Vanadin läßt aber ebenfalls die symmetrische O-V-O-Valenzschwingung erwarten.

4) Darstellung und Eigenschaften von 1:1-Vanadyloxalaten

Auf Grund der spektralphotometrischen Untersuchungen im System $\text{VO}_2^+/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und $\text{VO}_2^+/\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ läßt sich die Bildung eines 1:1-Oxalatovanadatkomplexes erkennen. Die optischen Untersuchungen im System $\text{NaVO}_3: \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1:1$ mit wechselnden Mengen von HClO_4 zeigen nach der Zugabe von 1 Mol Säure einen Schnittpunkt, der auf die Bildung eines 1:1-Komplexes deutet. Aus derartigen Lösungen läßt sich durch Einengen und Fällern mit Äthanol ein festes Produkt mit dem Verhältnis Vanadin(V): $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ annähernd 1:1 gewinnen. Aus der Reaktion mit Basen geht hervor, daß das Produkt Dekavanadate enthält. Auch IR-Spektren zeigen, daß es sich um ein Gemisch aus Oxalatovanadaten und Dekavanadaten handeln muß.

Die Reaktion äquimolarer Mengen Metavanadat und Oxalsäure führt ebenfalls zu Lösungen, die Dekavanadationen enthalten. Aus diesen Lösungen können in unübersichtlicher Reaktion nach der Entfernung von V_2O_5 oder Dekavanadaten kristallisierte 1:1-Vanadyloxalate der allgemeinen Formel $\text{Me}^{\text{I}}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot a\text{q.}$ erhalten werden.

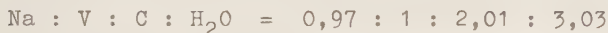
a) Darstellung von $\text{Na}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

6,998 g (0,05 Mole) $\text{NaVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden in 100 ml 0,5 m Oxalsäurelösung verrieben und anschließend 3 h unter Ausschluß von Lichteinwirkung kräftig geschüttelt.

Die erhaltene orangefarbene Lösung mit braunem Bodensatz wird 3 Tage im Kühlschrank aufbewahrt. Dann wird vom V_2O_5 abfiltriert und im Vakuum (1 Torr) weitgehend eingeeengt. Nach einigen Tagen hat sich bei $5^\circ C$ ein bräunliches feinkristallines Produkt abgeschieden. Es wird nach 20 Tagen abgesaugt, vorsichtig mit wenig kaltem Wasser gewaschen und über Blaugel getrocknet.

% V	gef.	20,54	20,60	20,58
	ber.	20,60		
% C	gef.	9,69	9,73	9,83
	ber.	9,68		
% Na	gef.	9,1	9,0	9,0
	ber.	9,27		
% H	gef.	2,45	2,48	2,46
	ber.	2,44		

Die Verbindung hat die Zusammensetzung



Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich. Die Lösung wird auf Zusatz von OH^- nicht entfärbt, dagegen löst sich die kristallisierte Verbindung in 0,1 n NaOH farblos auf. In mine-
ralsaurer Lösung ist die Verbindung gut löslich.

b) Darstellung von $K[VO_2(C_2O_4)] \cdot 2H_2O$

50 ml 0,5 m KVO_3 -Lösung werden mit 50 ml 0,5 m Oxalsäure-
lösung gemischt und für 10 bis 15 Tage bei $5^\circ C$ unter Aus-
schluß von Lichteinwirkung stehen gelassen. Bei der Aufbewah-
rung bei Zimmertemperatur unter Lichteinwirkung färben sich
die Lösungen innerhalb von zwei Tagen grün, es tritt Reduktion
ein. Während des langen Stehens bei $5^\circ C$ hellt sich die orange-
farbige Lösung stark auf, während sich am Gefäßboden eine röt-
liche Kristallschicht absetzt. Man saugt ab, wäscht vorsichtig
mit kaltem Wasser und trocknet über Blaugel.

Darüber hinaus ist es möglich, das Kaliumsalz aus der
oben beschriebenen Lösung durch Einengen im Vakuum nach zwei
Tagen in kristallisierter Form zu isolieren. Das Salz kann in
amorpher Form durch Ausfrieren aus der Reaktionslösung gewon-
nen werden.

% V	gef.	20,72	20,70	20,79	20,70	20,60
	ber.	20,70				
% C	gef.	9,74	9,73	9,74	9,73	9,81
	ber.	9,76				
% K	gef.	15,81	15,79	15,89	15,97	15,93
	ber.	15,89				

Die Verbindung hat die Zusammensetzung



Die Substanz ist in kaltem Wasser schwer löslich, der pH-Wert der Lösung ist 4. In Basen löst sich die kristallisierte Verbindung farblos auf. Kombinierte konduktometrische und potentiometrische Titrationsversuche verschiedener konzentrierter Salzlösungen mit NaOH liefern unterschiedliche Ergebnisse und sind nicht deutbar. Die Titrationslösungen sind auch nach Zugabe überschüssiger Base noch schwach gelb gefärbt, was auf den Gehalt an Dekavanadationen, die während des langsamen Lösungsvorganges gebildet wurden, hinweist.

c) Darstellung von $NH_4[VO_2(C_2O_4)] \cdot 2H_2O$

2,925 g $NH_4VO_3 \cong 0,025$ Mole werden gut gemörsert, in 50 ml Wasser aufgeschlämmt und mit 50 ml 0,5 m Oxalsäurelösung $\cong 0,025$ Mole versetzt. Nach 6 h wird die Lösung von rötlichem Niederschlag (V_2O_5) abfiltriert. Die gelbe Lösung wird dann entweder durch Ausfrieren oder durch Einengen im Vakuum (1 Torr) konzentriert. Anschließend wird bei Zimmertemperatur über KOH und H_2SO_4 weiter Wasser abgezogen. Es bildet sich in der sich langsam grünlich färbenden Lösung ein rotbrauner kristalliner Niederschlag, der abgesaugt, vorsichtig mit wenig kaltem Wasser gewaschen und über Blaugel getrocknet wird.

% V	gef.	22,81	23,09	23,45	23,14
	ber.	22,64			
% C	gef.	10,78	10,87	11,05	10,91
	ber.	10,68			
% N	gef.	6,25	6,30	6,37	6,31
	ber.	6,23			

Die Verbindung hat die Zusammensetzung



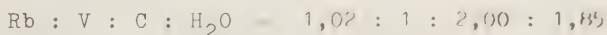
In Wasser löst sich die Substanz schwer unter Ausbildung eines pH-Wertes von 4. Durch Zusatz von OH^- wird die Lösung nicht entfärbt. In Basen löst sich das feste Salz farblos.

d) Darstellung von $Rb[VO_2(C_2O_4)] \cdot 2H_2O$

1,475 g $RbVO_3 \hat{=} 8 \cdot 10^{-3}$ Mole werden in 20 ml Wasser aufgeschlämmt, mit 16 ml 0,5 m Oxalsäurelösung $\hat{=} 8 \cdot 10^{-3}$ Mole gemischt und 4 h im Dunkeln geschüttelt. Man läßt zwei Tage bei $5^\circ C$ stehen, befreit die gelbe Lösung vom Rückstand und engt bei 1 Torr ein. Aus der konzentrierten Lösung scheidet sich nach einem Tag bei $5^\circ C$ ein rotes kristallines Produkt ab, das nach zwei Tagen abgesaugt und über Blaugel getrocknet wird.

% V	gef.	17,54	17,52	17,48
	ber.	17,42		
% C	gef.	8,23	8,26	8,22
	ber.	8,21		
% Rb	gef.	29,86	29,82	29,68
	ber.	29,22		

Die Substanz hat die Zusammensetzung



Die wäßrige Lösung des Rubidiumsalkzes ist orange gefärbt, hat einen pH-Wert von 4 und wird von Basen nicht entfärbt, obwohl sich die feste Substanz farblos in Basen löst.

e) Darstellung von $Cs[VO_2(C_2O_4)] \cdot 1/3H_2O$

927,4 mg $\hat{=} 4 \cdot 10^{-3}$ Mole $CsVO_3$ werden in 20 ml Wasser gelöst und mit 8 ml 0,5 m Oxalsäurelösung $\hat{=} 4 \cdot 10^{-3}$ Mole gemischt. Nach zweitägigem Stehen bei $5^\circ C$ wird das in geringen Mengen gebildete Dekavanadat abfiltriert. Die Lösung wird im Vakuum eingengt und über KOH und H_2SO_4 weiter konzentriert, wobei sich ein gelbes Produkt abscheidet, das nach zwei Tagen abgemonnt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und über Blaugel getrocknet wird. Das Produkt zeigt bei starker Vergrößerung ein völlig anderes Bild als alle anderen 1:1-Vanadyloxalate.

% V	gef.	16,38	16,42	16,41	16,40	16,53
	ber.	16,44				
% C	gef.	7,70	7,67	7,69	7,69	7,74
	ber.	7,75				
% Cs	gef.	43,22	43,00	43,07	43,01	43,11
	ber.	42,89				

Die Substanz hat die Zusammensetzung

$$\text{Cs} : \text{V} : \text{C} : \text{H}_2\text{O} = 1,01 : 1 : 1,99 : 0,33$$

Die gelbe Verbindung löst sich farblos in NaOH, ihre wäßrige Lösung hat einen pH-Wert von 4 und wird von OH^- nicht entfärbt.

f) Darstellung von $\text{Sr}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

1,099 g $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O} \hat{=} 3 \cdot 10^{-4}$ Mole werden in 12 ml 0,5 m Oxalsäurelösung $\hat{=} 3 \cdot 10^{-4}$ Mole verrieben. Nach Zusatz von 40 ml Wasser wird 3 h im Dunkeln geschüttelt. Aus der gelben Lösung wird ein rötlicher Bodensatz (V_2O_5) abgetrennt. Die klare Lösung wird drei Tage im Kühlschrank belassen und anschließend bei 1 Torr eingeeengt. Aus der stark konzentrierten Lösung scheidet sich nach 1 bis 3 Tagen bei 5°C ein rötlichbraunes Produkt ab, das abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und über Blaugel getrocknet wird.

% V	gef.	17,84	17,74	17,83
	ber.	17,76		
% C	gef.	8,45	8,39	8,38
	ber.	8,38		
% Sr	gef.	15,42	15,27	15,30
	ber.	15,27		

Die Substanz hat die Zusammensetzung

$$\text{Sr} : \text{V} : \text{C} : \text{H}_2\text{O} = 0,50 : 1 : 2,00 : 3,95$$

Das Produkt löst sich in Wasser nur mäßig. Von OH^- wird die Lösung nicht entfärbt, dagegen löst sich die Substanz in Basen unter Entfärbung.

Ein entsprechender Ansatz, der von $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ausgeht, führt nach der Bildung von V_2O_5 , dessen Abfiltrieren und dem

Einengen der Lösung zum Auskristallisieren von CaC_2O_4 .

$\text{Mg}(\text{VO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ löst sich klar in Oxalsäure. Versuche, aus derartigen Lösungen ein 1:1-Mg-Vanadyloxalat zu isolieren, schlugen fehl, da es nicht gelang, die Lösungen ohne Reduktion des Vanadins einzuengen.

Ein überraschendes Ergebnis liefert die Umsetzung von $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit einer äquivalenten Menge Oxalsäure. $2 \cdot 10^{-3}$ Mole $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden in 50 ml H_2O aufgeschlämmt und mit einer Lösung von $4 \cdot 10^{-3}$ Molen Oxalsäure versetzt. Die sich gelb färbende Lösung enthält als Bodenkörper $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Auch nach 3 Tagen bei 5°C enthält die Lösung einen Bodenkörper, der hellgelb gefärbt ist. Man saugt ab, wäscht mit wenig Wasser und trocknet über Blaugel. Das getrocknete Produkt enthält 9,35 % V, 8,80 % C, 36,99 % Ba, das entspricht dem aus Dioxalatomonovanadinsäure und $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ erhaltenen $\text{Ba}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (9,33 % V, 8,80 % C, 37,77 % Ba). Auch die IR-Spektren stimmen in Bezug auf die Lage, Zahl und Intensitäten der Banden überein.

Die 1:1-Vanadyloxalate sind gelbe bis tief orangerote Produkte. In Wasser sind sie schwer löslich, wobei während des langsam verlaufenden Lösungsvorganges bei pH 4 hydrolytische Spaltung unter Bildung von Dekavanadat- und Dioxalatomonovanadationen eintritt. Von Basen werden die Salzlösungen auf Grund des Dekavanadatgehaltes nicht entfärbt. Im Gegensatz dazu gehen die beständigen kristallinen Produkte in 0,1 molarer Basen augenblicklich unter Bildung von Monovanadat- und Oxalationen farblos in Lösung.

5) Diskussion der Struktur der 1:1-Vanadyloxalate

Die aus wäßrigen Lösungen erhaltenen Verbindungen der Summenformel $\text{Me}^{\text{I}}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{aq.}$ leiten sich nicht von dem in Lösungen nachweisbaren Oxalatovanadation $[\text{H}_2\text{VO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$ (IV) ab. Dieses Ion ließe sich wohl auf Grund seiner Bildung, nicht aber seiner Eigenschaften als Vanadyloxalation $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$ formulieren. Allein aus der analytischen Zusammensetzung der Salze ist es nicht möglich, etwas über ihren Aufbau im kristallisierten Zustand auszusagen. Aussagen können jedoch auf Grund von IR-Spektren, Remissionsspektren und Protonen-Breitlinienresonanzmessungen gemacht werden.

Tabelle 2 Zuordnung der IR-Banden 4000 - 600 cm^{-1} der
1:1-Vanadyloxalate

$\text{Na}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung
3420 m	3450 st	ν (HOH)
1668 st	1687 st	δ (HOH)
1713 st	1714 st	ν (C=O)
1417 st } 1277 st } 804st, 778st }	1406 st } 1260 m } 802st, 773m }	$\left\{ \begin{array}{l} \nu \text{ (O-C=O)} \\ \delta \text{ (O-C=O)} \\ \nu \text{ (C-C)} \end{array} \right\}$
980 st	986 st	ν_{as} (O-V-O)
906 s	906 s	ν_s (O-V-O)
-	-	ν_{as} (V-O-V)

$\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Rb}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung
3440 st	3462 m	ν (HOH)
1688 st	1690 st	δ (HOH)
3200 st		ν (NH)
1720 st	1716 st	ν (C=O)
1406 st } 1260 st } 802st, 774st }	1400 st } 1257 m } 800st, 769 st }	$\left\{ \begin{array}{l} \nu \text{ (O-C=O)} \\ \delta \text{ (O-C=O)} \\ \nu \text{ (C-C)} \end{array} \right\}$
990 st	991st, 980 st	ν_{as} (O-V-O)
907 s	905 s	ν_s (O-V-O)
-	-	ν_{as} (V-O-V)

$\text{Cs}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung
3510st, 3455st	3429 st	ν (HOH)
1688 m	1681 st	δ (HOH)
1774, 1721st	1706 st	ν (C=O)
1393st, 1350s } 1208 st } 794st, 777 s }	1435 st } 1291 m } 810st, 775 m }	$\left\{ \begin{array}{l} \nu \text{ (O-C=O)} \\ \delta \text{ (O-C=O)} \\ \nu \text{ (C-C)} \end{array} \right\}$
985st, 966st	987 st	ν_{as} (O-V-O)
906 m	-	ν_s (O-V-O)
684 st	-	ν_{as} (V-O-V)

st stark, m mittel, s schwach

Mit Hilfe der KMR- und Remissionsuntersuchungen kann gezeigt werden, daß die Verbindungen Wasser ausschließlich in Form von Kristallwasser enthalten, wodurch eine Formulierung als $\text{Me}^{\text{I}}[\text{H}_2\text{VO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]$ ausgeschlossen werden kann.

In Tabelle 2 sind die IR-Banden des Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Rubidium-, Cäsium- und Strontiumsalzes nach Gruppenfrequenzen geordnet. Die Zuordnung erfolgte nach J. Fujita et al.³²⁾ und M.J. Schmelz et al.³⁹⁾. Die Bandenlage, ihre Zahl und die Intensitäten stimmen bei den verschiedenen Salzen mit Ausnahme des Cäsiumsalzes gut überein.

M.J. Schmelz et al.³⁹⁾ haben die IR-Spektren von Oxalaten und Oxalatokomplexen eingehend untersucht und festgestellt, daß die Lage der C=O-Schwingung bzw. der asymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe COO^- Aufschluß über die Art einer Bindung der Oxalatgruppe in einem Komplexion geben. Der Oxalsäuredimethylester, in dem die Methylgruppen kovalent an den Oxalatrest gebunden sind, zeigt bei 1776 cm^{-1} eine Bande, die der C=O-Valenzschwingung zugeordnet wird. Oxalate, in denen reine Ionenverbindungen vorliegen, zeigen diese C=O-Bande nicht, da wegen der Mesomerie zwischen den gleichwertigen Strukturformeln



eine echte Carbonylgruppe nicht vorhanden ist. Die beiden C...O-Bindungen haben vielmehr, wie aus der gleichen Bindungslänge ($1,28 \text{ \AA}$) hervorgeht, die gleiche zwischen Doppel- und Einfachbindung liegende Bindungsordnung. Es kommt nur zu gekoppelten O...C...O-Schwingungen, deren Absorption bei niedrigeren Frequenzen liegen (1600 cm^{-1}). Oxalatkomplexe, in denen das Oxalation vorwiegend kovalent gebunden ist, zeigen in ihren IR-Spektren zwei Banden, wobei nach Meinung der Autoren hohe Werte von ν_{as} (C=O) und ν_{as} (O=C=O) auf einen hohen kovalenten Bindungsanteil der Carboxylat-Metall-Bindung hinweisen.

Die 1:1-Vanadyloxalate enthalten nach Lage der Valenzbanden der Carbonyl- und Carboxylatgruppe die Oxalatgruppe vorwiegend kovalent an das Vanadin gebunden. Über den Bindungszustand der VO_2 -Gruppe läßt sich auf Grund der Bandenlage aussagen, daß sie hohen Doppelbindungscharakter besitzt. Man findet bei allen 1:1-Vanadyloxalaten im Bereich der V-O-Valenz-

schwingungen nur eine starke Bande bei $980 - 991 \text{ cm}^{-1}$, die der asymmetrischen Valenzschwingung der VO_2 -Gruppe zugeordnet werden muß. Das Rubidiumsalz zeigt eine geringe Aufspaltung (991 und 980 cm^{-1}), während das Cäsiumsalz zwei Banden bei 985 und 966 cm^{-1} zeigt. Die hohen Werte für die asymmetrische Valenzschwingung lassen, wie aus dem Vergleich der Bandenlage der Dioxalatomonovanadate mit VO_2^+P^- , $\text{VO}_2^+\text{SbP}_6^-$ und VO_2Cl hervorgeht, auf hohen Doppelbindungsanteil der Gruppe schließen und sprechen für das Vorliegen der VO_2^+ -Gruppe in den kristallisierten 1:1-Vanadyloxalaten. Das Auftreten einer Bande ganz geringer Intensität bei $902 - 906 \text{ cm}^{-1}$, die der symmetrischen O-V-O-Valenzschwingung zugeordnet werden muß, zeigt, daß die VO_2^+ -Gruppe in den kristallisierten Verbindungen nicht völlig linear sein kann. In diesem Falle dürfte eine symmetrische Valenzschwingung nicht auftreten.

Im Bereich von $700 - 600 \text{ cm}^{-1}$ liegen in den IR-Spektren, mit Ausnahme des Cäsiumsalzes, keine Banden vor. Das Fehlen derartiger Banden, die auf polymere V-O-V-Bindungen deuten, schließen für die 1:1-Vanadyloxalate eine Struktur mit Polyvanadateinheiten aus.

Die IR-Spektren lassen einen Vergleich mit dem von Ladwig⁴⁰⁾ untersuchten $\text{VO}_2\text{JO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu, das von A. Rosenheim und K.H. Yang⁴¹⁾ als Heteropolysäure der Zusammensetzung $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{J}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ beschrieben wird. Ladwig beschreibt die Verbindung auf Grund von KMR- und IR-Untersuchungen als koordinationspolymere Gitter, in dem monomere VO_2^+ - und JO_3^- -Gruppen über partiell kovalente Vanadin-Jodatbindungen verknüpft sind. Die Banden der asymmetrischen und der symmetrischen Valenzschwingungen (O-V-O) liegen bei 977 bzw. 893 cm^{-1} . Die entsprechenden Werte für die 1:1-Vanadyloxalate wurden bei $980 - 991$ bzw. $902 - 906 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Die Annahme, daß es sich bei den 1:1-Vanadyloxalaten in Analogie zu dem $\text{VO}_2\text{JO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ um ein koordinationspolymere Gitter, in dem VO_2^+ - und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -Gruppen über kovalente Vanadin-Oxalatbindungen verknüpft sind, ließe auch das Lösungsverhalten und die geringe Bildungsgeschwindigkeit verstehen. Bei der Betrachtung der 1:1-Vanadyloxalate als Kondensationsprodukte aus alternierenden Oxalat- und Vanadatgruppen, was auf Grund des pH-Wertes des Reaktionsmediums unwahrscheinlich ist, oder als Salz mit der monomeren Baugruppe $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$

sollte man in Wasser einen schnell verlaufenden Lösungsvorgang erwarten. Die Verbindungen lösen sich jedoch in Wasser nur langsam unter Bildung von $\text{VO}_2^+ \cdot \text{aq.}$ und Oxalationen. Durch Kondensation entstehen Dioxalatomonovanadationen. Da auch die VO_2^+ -Kationen nur in saurer Lösung beständig sind, werden neben den Dioxalatomonovanadationen Dekavanadationen gebildet. Das ist daran zu erkennen, daß sich die Lösung nach Zugabe von OH^- erst nach längerer Zeit oder nach Erhitzen entfärbt.

Die festen 1:1-Vanadyloxalate zeigen gegenüber OH^- ein anderes Reaktionsverhalten. Die Salze werden zu farblosen Oxalat- und Monovanadationen abgebaut, da im alkalischen Medium die Bildung von Dekavanadationen nicht möglich ist.

Unter den dargestellten 1:1-Vanadyloxalaten nimmt offensichtlich das Cäsiumsalz $\text{Cs}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ in Bezug auf seinen Aufbau eine Sonderstellung ein. Das IR-Spektrum weist gegenüber den anderen Salzen wesentliche Unterschiede auf, wie aus Tabelle 2 hervorgeht. Auf Grund des wesentlich höheren Wertes $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 1774 cm^{-1} gegenüber $1706 - 1720 \text{ cm}^{-1}$ muß die Oxalatgruppe noch stärker kovalent an das Vanadin gebunden sein als in den übrigen 1:1-Vanadyloxalaten. Im Spektrum des Cs-salzes tritt bei 684 cm^{-1} eine Bande auf, die bei allen anderen Salzen fehlt. Sie läßt sich nur einer asymmetrischen V-O-V-Valenzschwingung zuordnen, wie aus dem Vergleich mit IR-Spektren kristallisierter Metavanadate (CsVO_3) und gelöster Metavanadate hervorgeht.

Kristallwasserfreie kristallisierte Metavanadate bestehen nach H.T. Evans⁴²⁾ aus unendlichen Ketten von VO_4 -Tetraedern, die über Ecken miteinander verknüpft sind. Es müssen daher in den VO_4 -Tetraedern zwei Arten von VO-Bindungen vorliegen, und zwar isolierte und am Aufbau der Kette beteiligte, was sich in der Bandenlage der IR-Spektren spiegeln muß. Beim CsVO_3 treten im Bereich von $1100 - 600 \text{ cm}^{-1}$ drei Banden auf, bei 930 und 866 cm^{-1} die der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung zuzuordnende Bande der isolierten VO_2 -Gruppe und bei 693 cm^{-1} eine Bande, die sich nur einer V-O-V-Valenzschwingung zuordnen läßt. Auch die IR-Spektren gesättigter wäßriger Metavanadatlösungen, in denen nach K.F. Jahr und Mitarbeitern⁵⁾⁶⁾ vorwiegend Polyvanadationen $(\text{VO}_3)_n^{n-}$ mit $n = 4$ existieren, zeigen im Bereich von $1100 - 600 \text{ cm}^{-1}$ drei starke Absorptionsbanden, die nach W.P. Griffith und T.D. Wickins⁴³⁾

wie folgt zugeordnet werden müssen:

945 cm^{-1} ν_{as} O-V-O, 905 cm^{-1} ν_{s} O-V-O, 630 cm^{-1} ν_{as} V-O-V

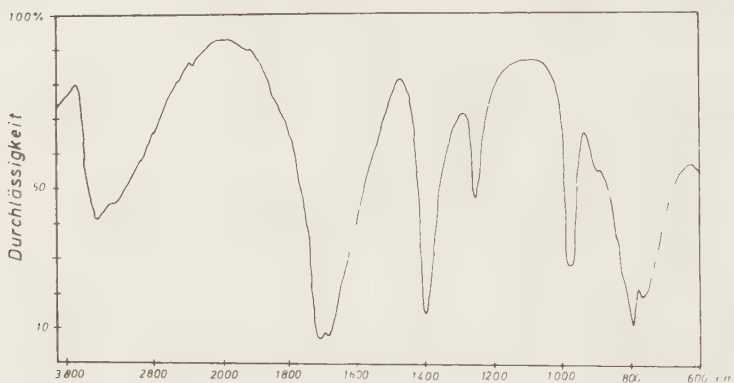


Abb. 12 IR-Spektrum des $\text{K}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

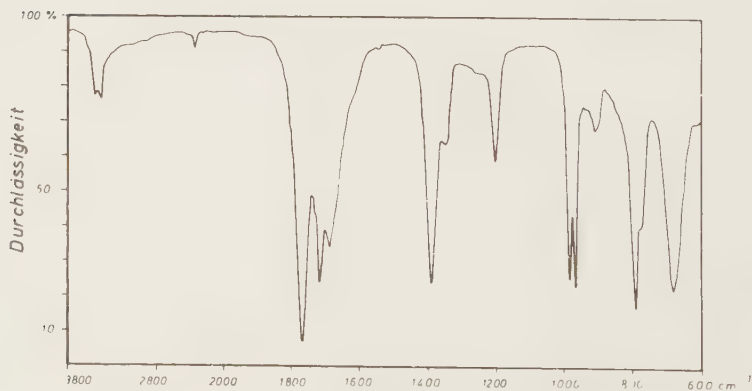


Abb. 13 IR-Spektrum des $\text{Cs}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$

Das Vorliegen von V-O-V-Bindungen im $\text{Cs}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ deutet darauf hin, daß diese Verbindung im Gegensatz zu den übrigen 1:1-Vanadyloxalaten polymere Struktur mit Polyvanadateinheiten besitzen muß.

Einen Hinweis darauf, daß große Kationen unter gleichen Bedingungen zur Bildung anderer Verbindungen führen können, gibt die Umsetzung von Cäsiummetavanadat mit Cäsiumhydrogenoxalat und nach F. Preuss²⁸⁾ die Umsetzung von Cäsiummetavanadat mit Weinsäure, die nicht zu dem zu erwartenden Cäsiumoxalatovanadat bzw. Cäsiumtartratovanadat führt, sondern zu einem Cäsiumpolyvanadat von bisher unbekannter Zusammensetzung.

6) Versuche zur Darstellung von Malonatovanadaten

Entsprechend der Umsetzung von V_2O_5 mit Oxalsäure zu Dioxalatomonovanadinsäure wurde versucht, aus V_2O_5 und Malonsäure Dimalonatovanadinsäure zu erhalten. Lösliches V_2O_5 löst sich unter starker Farbaufhellung in Malonsäure. Bei der konduktometrisch indizierten Titration derartiger Lösungen mit NaOH wurde festgestellt, daß auch bei großem Laugenüberschuß kein vollständiger Abbau zu Malonat- und Monovanadationen eintritt. Neben einer Malonatovanadinsäure enthält die Lösung Dekavanadationen. Eine Aussage über die Zusammensetzung der Malonatovanadinsäure ist nicht möglich.

In Analogie zur Methode von A. Rosenheim¹⁶⁾ wurde versucht, durch Umsetzung von NaVO_3 mit $\text{NaHC}_3\text{H}_2\text{O}_4$ und KVO_3 und $\text{KHC}_3\text{H}_2\text{O}_4$ zu Dimalonatomonovanadaten zu gelangen. Aus der gelben Lösung, die von Basen nicht entfärbt wird, erhält man sowohl beim Einengen als auch beim Versetzen mit Äthanol ein gelbes Produkt, bei dem es sich z.T. um ein Dekavanadat handeln muß, wie aus seiner Reaktion mit OH^- hervorgeht.

Wird eine Lösung, die NaVO_3 und $\text{NaHC}_3\text{H}_2\text{O}_4$ im Verhältnis 1:2 enthält, mit verschiedenen Mengen Perchlorsäure oder Salzsäure ($\text{H}^+:\text{NaVO}_3 = 2:1$ bis $5:1$) angesäuert, um das Gleichgewicht zwischen Dekavanadat- und VO_2^+ -Ionen möglichst weit zugunsten des VO_2^+ zu verschieben, so tritt Fällung von V_2O_5 ein. Dieses Vorgehen hat u.a. auch den Nachteil, daß durch die zugesetzte Perchlor- oder Salzsäure die Dissoziation der Malonsäure zurückgedrängt wird, wodurch eine Komplexbildung beeinflusst werden kann.

Aus Lösungen, die durch Auflösen von V_2O_5 in Malonsäure und anschließenden Zusatz von K_2CO_3 , $KHCO_3$ und KNO_3 erhalten werden, läßt sich kein Kaliumdimalonatovanadat isolieren, es fällt V_2O_5 aus. Die Lösungen werden nach dem Absaugen des Niederschlages im Vakuum eingeengt. Fällungsversuche mit organischen Lösungsmitteln wie Äthanol und Dioxan liefern gelbe kristalline Produkte, die nach ihrer Reaktion mit Basen ebenfalls Dekavanadate sind.

Es wurde untersucht, ob es möglich ist, aus einer Lösung, die VO_2^+ -Ionen enthält, durch Zugabe von äquimolaren Mengen Malonsäure und anschließendes vorsichtiges Abpuffern mit einer äquimolaren Menge KOH, einen Malonatovanadatkomplex zu isolieren. Man erhält sofort einen hellorangeroten Niederschlag, der 56,30 % Vanadin enthält, also reines V_2O_5 darstellt.

Wird KVO_3 mit einem Überschuß von Malonsäure erhitzt, fällt V_2O_5 aus. Die gelblichgrüne Lösung wird eingeengt und mit Dioxan versetzt. Das anfallende kristalline Produkt wurde als Dekavanadat identifiziert.

Bei mehrstündigem Schütteln von V_2O_5 mit überschüssiger Natriummalonatlösung ($V_2O_5:Na_2C_3H_2O_4 = 1:2, 1:3, 1:5$) werden orangefarbige Lösungen erhalten, aus denen nach dem Absaugen des ungelösten V_2O_5 nur Dekavanadate isoliert werden können.

Versuche, den von W. Schramm⁴⁴⁾ dargestellten Komplex $(NH_4)_2[VO(C_3H_2O_4)_2]$ durch Oxydationsmittel wie H_2O_2 oder Sauerstoff in einen Komplex des fünfwertigen Vanadins zu überführen wurden in wäßrigen Lösungen unter Variation des pH-Wertes durch Zusatz von NH_3 , $(NH_4)_2CO_3$, NH_4COOCH_3 , NH_4ClO_4 und NH_4NO_3 durchgeführt, ohne daß Lösungen erhalten werden konnten, die durch Zusatz überschüssiger Base entfärbt werden, d.h. keine Dekavanadationen enthalten.

Succinatovanadinsäure und Succinatovanadate konnten auch nicht erhalten werden.

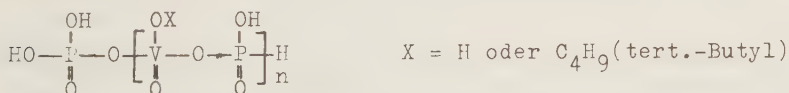
D) Präparative Untersuchungen in organischen Lösungsmitteln

1) Bisher bekannte Reaktionen des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters

Orthovanadinsäure-tert.-butylester $(C_4H_9O)_3VO$ ist auf Grund der leichten Abspaltbarkeit der Alkoxygruppen hydrolyseempfindlich. In wäßriger Lösung führt die Hydrolyse über intermediär gebildete Isopolyvanadinsäuren zu hochmolekularem Vanadinpentoxidhydrat. Nach K.F. Jahr, J. Fuchs und Mitarbeitern¹⁵⁾ lassen sich in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Basen und Metallsalzen Zwischenprodukte des Kondensationsvorganges unter Salzbildung abfangen. Auf die Vorteile dieser Arbeitsweise wurde schon unter I hingewiesen.

Mehrere Autoren weisen darauf hin, daß der Orthovanadinsäure-tert.-butylester durch überschüssigen Alkohol teilweiser Umesterung unterliegen kann. Orthovanadinsäuremethylester wird von Phenol nach H. Funk et al.⁴⁵⁾ quantitativ umgeestert zu $(C_6H_5O)_3VO$. Nach R. K. Mittal⁴⁶⁾ liefert die Umsetzung des Äthylesters mit Äthanolamin gelbe Reaktionsprodukte, in denen Alkoxygruppen des Esters stufenweise durch die Gruppe $O-(CH_2)_2-NH_2$ ersetzt sind.

K.F. Jahr und Mitarbeiter⁴⁷⁾ haben die Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters in Gegenwart überschüssiger Phosphorsäure untersucht. Sie erhielten gelbe Polyvanadatophosphorsäuren mit kettenförmigem Aufbau, in denen die Identitätsperiode mit zunehmender Wasserähnlichkeit des Lösungsmittels größer wird.



In Äthylalkohol bildet sich z.B. $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot aq.$ mit $n = \infty$. Aus wäßriger Lösung kann eine Verbindung gleicher Zusammensetzung isoliert werden, die nach G. Ladwig⁴⁸⁾ aus hochmolekularen elektrisch neutralen (VPO_5) -Schichten besteht, zwischen denen sich molekulares, zeolithartig gebundenes Wasser befindet. Diese aus wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungsmitteln erhaltenen Produkte sind in ihrer Struktur nicht identisch.

2) Umsetzung von Orthovanadinsäure-tert.-butylester mit Oxalsäure

Bei der Umsetzung von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in organischen Lösungsmitteln werden gelbgefärbte Polyoxalatovanadinsäuren erhalten, deren Zusammensetzung vom Lösungsmittel, dem vorgelegten Molverhältnis Ester:Oxalsäure und der im Reaktionsmedium vorhandenen Wassermenge abhängig ist.

Zur Anwendung gelangen 0,05 bis 0,4 molare Oxalsäurelösungen und 0,1 bis 0,2 molare Esterlösungen. Als organische Solventien bieten sich wegen ihres großen Lösungsvermögens für Ester und Oxalsäure Äthanol und Äther an. Die Lösungen wurden jeweils frisch bereitet, einerseits um die Zersetzung oder die Umesterung des tert.-Butylesters, andererseits um die Bildung von Oxalsäureäthylester zu verhindern. Die Oxalsäurelösungen (z.T. wasserhaltig) werden unter Rühren im Dunkeln zur Esterlösung zugetropft, wobei diese eine intensiv gelbe Farbe annimmt. Auf diese Weise wird die Bildung von Vanadinpentoxid-hydrat verhindert. Aus ätherischen Lösungen fallen die Reaktionsprodukte langsam aus, während alkoholische Lösungen bei Raumtemperatur im Vakuum eingeengt werden müssen. Alle dargestellten Verbindungen enthalten noch unverseifte tert.-Butoxygruppen in nicht stöchiometrischer und zugleich schlecht reproduzierbarer Menge (pro Vanadinatom 0,5 bis 1 C₄H₉-Rest)

Bei der Umsetzung des Esters mit Oxalsäure wurden Produkte mit folgenden Vanadin(V)-Oxalsäure-Verhältnissen erhalten:

<u>Lösungsmittel</u>	<u>Verbindung</u>	<u>V : C₂O₄</u>	<u>V : C₄H₉O</u>
abs. Äther	A	6 : 5	1 : 0,7
abs. Äther	B	1 : 1	1 : 0,8
abs. Äthanol	C	8 : 5	1 : 1

Die leuchtend gelbgefärbten Verbindungen A, B und C sind bei Raumtemperatur verhältnismäßig unbeständig und färben sich nach einiger Zeit infolge Reduktion des fünfwertigen Vanadins grünlich. Bei tieferen Temperaturen und unter Ausschluß von Lichteinwirkung sind sie dagegen längere Zeit haltbar. Die Produkte sind in Wasser leicht löslich, die gelbe Farbe der Lösung (pH 2 - 3) verschwindet bei Zugabe von n/10 OH⁻ völlig unter Bildung von Monovanadat- und Oxalationen.

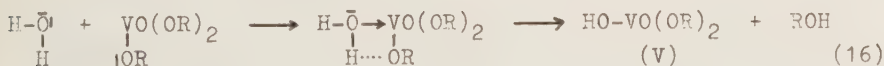
Das zeigt, daß die Lösung nur Oxalatovanadationen und keine Polyvanadationen, d.h. dem pH-Wert entsprechend Dekavanadationen, enthält.

Die Reaktionsprodukte lösen sich in Alkohol mit gelber Farbe, wobei offensichtlich Reaktion mit dem Lösungsmittel (Äthanololyse) eintritt, sodaß die Verbindungen nicht unverändert aus Äthanol umkristallisiert werden können. Werden z.B. äthanolische Lösungen der Verbindung A ($V:C_2O_4 = 6:5$) eingengt, so läßt sich ein gelbes, oxalsäureärmeres, tert.-Butoxygruppen enthaltendes Produkt isolieren, dessen Zusammensetzung $V:C_2O_4$ zwischen den Werten 1:0,52 und 1:0,56 schwankt, was auf das Vorliegen eines Substanzgemisches hindeutet.

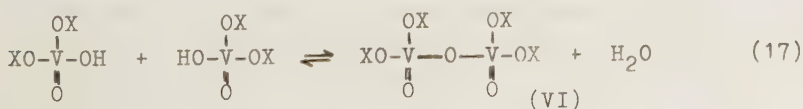
2.1) Umsetzung in ätherischer Lösung

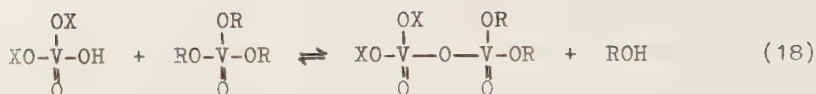
Die Bildung der Polyoxalatovanadinsäuren könnte nach einem ähnlichen Schema verlaufen, wie die von K.F. Jahr und Mitarbeitern⁴⁷⁾ untersuchte Bildung von gelben Polyvanadato-phosphorsäuren, die kettenförmigen Aufbau besitzen.

In wasserhaltigem organischem Reaktionsmedium läßt sich der Bildungsmechanismus der Polyoxalatovanadinsäuren auf Grund der Reaktionsmöglichkeit zwischen Oxalsäure und Orthovanadinsäure-tert.-butylester leicht deuten: Nach D.C. Bradley⁴⁹⁾ kann der erste Schritt der Hydrolyse von Metallalkoxiden in der nucleophilen Anlagerung eines Wassermoleküls an den Ester und anschließender Abspaltung eines Moleküls Alkohol bestehen.

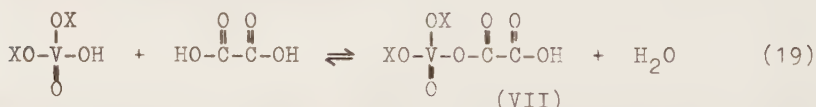


Verläuft die Reaktion in gleicher Weise weiter, kommt es zur Bildung freier Orthovanadinsäure, die unter intermolekularer Kondensation und Ausbildung von V-O-V-Brücken aggregieren kann. Der primär gebildete partiell hydrolysierte Ester (V) kann ebenfalls intermolekular Wasser abspalten oder mit einem Mol Ester unter Abspaltung von Alkohol reagieren und einen zweikernigen Komplex mit einer V-O-V-Brücke bilden.

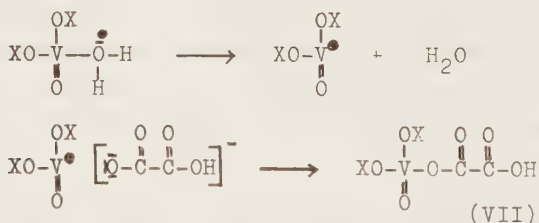




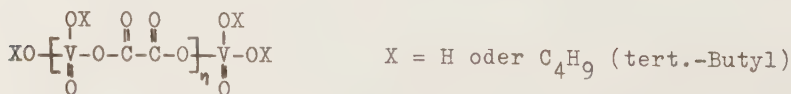
Es ist nicht bekannt, ob die Kondensationsvorgänge einsetzen, wenn eine, zwei oder drei Estergruppen verseift sind, daher soll X in den Gleichungen (17) und (18) H oder Alkyl (R) bedeuten. Setzen sich die Kondensationsvorgänge gemäß Gleichung (17) und (18) fort, kann es zur Ausbildung höher aggregierter Polyvanadinsäuren kommen. In Gegenwart von Oxalsäure kann jedoch das monomere Hydrolyseprodukt (V) unter Ausbildung von V-Oxalat-Bindungen reagieren:



Es ist dabei nicht auszuschließen, daß diese Reaktion in zwei Schritten verlaufen könnte: 1) Anlagerung eines Protons an das Hydrolyseprodukt (V) und Abspaltung von Wasser, 2) Nucleophile Anlagerung eines Hydrogenoxalatanions an das gebildete Esterkation.



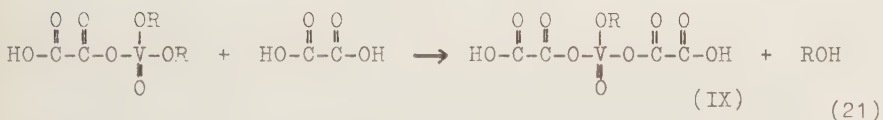
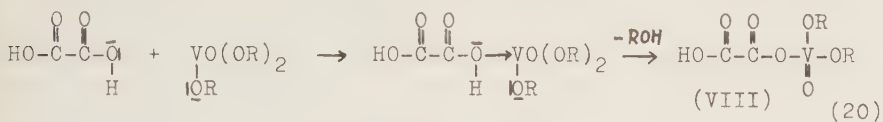
(VII) kann sich von der Seite des Oxalsäurerestes mit weiteren Vanadinsäureestermolekülen (V) und auf der anderen Seite sowohl mit dem Molekül (V) als auch mit Oxalsäure zu höherkondensierten Produkten der allgemeinen Formel



umsetzen. Die Kettenlänge wird begrenzt durch die Löslichkeit des Teilchens im organischen Lösungsmittel. Aus Äther läßt sich in Gegenwart von wenig Wasser die Verbindung A mit $n = 5$ isolieren.

Aus der Tatsache, daß bei der Reaktion von Ester und Oxalsäure in wasserhaltigem Äther keine Polyvanadinsäuren bzw. kein Vanadinpentoxidhydrat gebildet werden, muß man schließen, daß die V-Oxalatbindung stärker als die V-O-V-Bindung ist, und daß bei den in Konkurrenz stehenden Gleichgewichten (17), (18) und (19) nur (19) weitgehend auf der rechten Seite liegt.

In w a s s e r f r e i e m Äther verläuft die Bildung der Polyoxalatovanadinsäuren nach einem anderen Schema. Die Oxalsäure muß in gleicher Weise wie das Wasser in der Lage sein, in nucleophiler Reaktion unter Abspaltung von Alkohol mit dem Ester zu reagieren.



Die endständigen OH-Gruppen der Produkte (VIII) und (IX) können wiederum mit Estergruppen unter Bildung von Alkohol und unter Kettenverlängerung reagieren. Bei Einwirkung überschüssiger Oxalsäure auf Orthovanadinsäure-tert.-butylester in wasserfreiem Äther wird im Grenzfall eine 1:1-Polyoxalatovanadinsäure gebildet (Verbindung B).

Nach dem angegebenen Reaktionsschema wird für B kettenförmiger Aufbau angenommen. Die Kettenlänge läßt sich aus dem analytisch ermittelten Vanadin-Oxalsäure-Verhältnis nicht bestimmen. Molekulargewichtsbestimmungen in Äthanol lassen sich nicht durchführen, da die Verbindung während des Lösungsvorganges durch Äthanolyse in niedermolekulare Produkte umgewandelt wird. Einen Hinweis darauf, daß es sich bei der Verbindung B nicht um das monomere Kondensationsprodukt (VIII) handelt, liefert die Umsetzung von Ester mit Oxalsäure mit geringeren Oxalsäureüberschüssen als 1:4. Aus den ätherischen Lösungen werden nur oxalsäureärmere Produkte (Vanadin(V):Oxalsäure > 1) isoliert. Die Verbindung A (Vanadin(V):Oxalsäure = 6:5), die auf Grund der analytischen Zusammensetzung nur einen kettenförmigen Aufbau besitzen kann, zeigt in ihrem IR-Spektrum in

Bezug auf Zahl, Lage und Intensität die gleichen Banden wie die Verbindung B (Vanadin(V):Oxalsäure = 1:1). Die Verbindung B muß daher ebenfalls polymer aufgebaut sein.

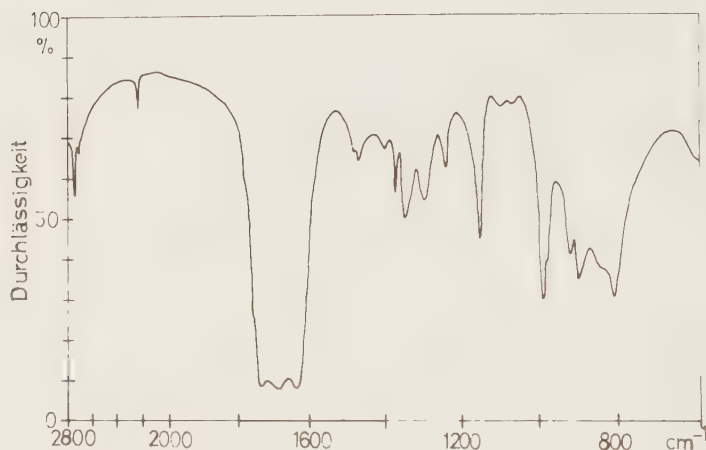


Abb. 14 IR-Spektrum der Vb. A (Vanadin(V):Oxalsäure = 6:5)

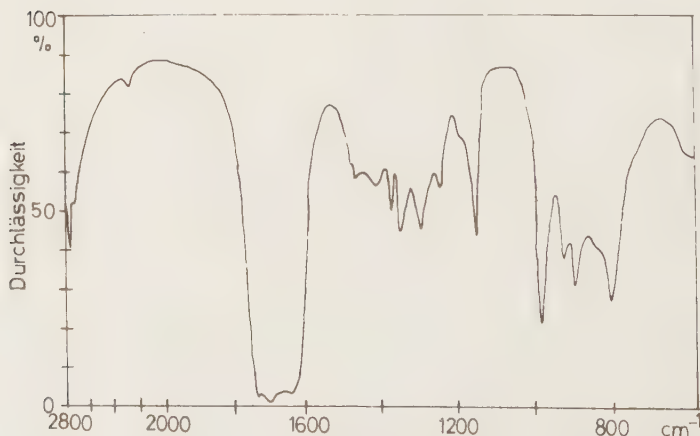
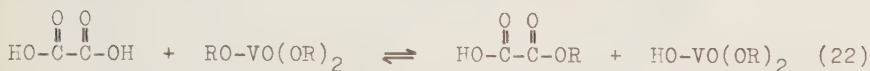


Abb. 15 IR-Spektrum der Vb. B (Vanadin(V):Oxalsäure = 1:1)

Die bei Abwesenheit von Wasser durch Kondensation von Oxalsäure und Orthovanadinsäure-tert.-butylester gebildeten Polyoxalatovanadinsäuren sollten je Vanadinatom eine unverseifte tert.-Butoxygruppe enthalten. Die Verbindung B enthält jedoch pro Vanadinatom nur 0,7 bis 0,8 tert.-Butoxygruppen, was bedeutet, daß ein Teil der Vanadinatome anstelle von Estergruppen OH-Gruppen tragen müssen. Das läßt sich nur deuten, wenn man annimmt, daß die Oxalsäure umesternd auf die Alkoxygruppen der Polyoxalatovanadinsäuren einwirken kann:



Bei der Bildung der 1:1-Polyoxalatovanadinsäure stehen möglicherweise die Gleichungen (22) und (20) in Konkurrenz, wobei aber der Ablauf nach Gleichung (22) nur von untergeordneter Bedeutung ist.

a) Darstellung der Verbindung A (Vanadin(V):Oxalsäure = 6:5)

Die Darstellung der Verbindung A gelingt nur aus wasserhaltigen, ätherischen Lösungen. Es werden 12,5 ml 0,2 molarer, ätherischer Esterlösung bei 0°C im Dunkeln unter Rühren mit 50 ml ätherischer 0,05 molarer Oxalsäurelösung (hergestellt aus $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gemischt. Das Verhältnis Ester:Oxalsäure:Wasser ist 1:1:2. Die Lösung wird 20 bis 60 Minuten unter den oben genannten Bedingungen gerührt. Der entstehende gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit trockenem Äther gewaschen und 2 h über P_2O_5 getrocknet.

Das Produkt enthält: 23,69 % V, 34,14 % C_2O_4 , 24,9 % C_{ges} . und hat die Zusammensetzung

$$\text{V} : \text{C}_2\text{O}_4 = 6 : 5,01 \quad \text{V} : \text{C}_4(\text{tert.-Butyl}) = 1 : 0,68 - 0,70$$

Werden Ester und Oxalsäurelösungen unter gleichen Bedingungen so gemischt, daß das Verhältnis Ester:Oxalsäure:Wasser = 1:0,5:1 ist, so werden Produkte gleicher Zusammensetzung erhalten:

$$\text{V} : \text{C}_2\text{O}_4 = 6 : 4,95 \quad \text{V} : \text{C}_4(\text{tert.-Butyl}) = 1 : 0,72$$

b) Darstellung der Verbindung B (Vanadin(V):Oxalsäure = 1:1)

10 ml 0,2 molarer abs. ätherischer Orthovanadinsäure-tert.-butylesterlösung werden mit 20 ml abs. Äther verdünnt

und unter Rühren im Dunkeln mit 20 ml 0,4 molarer abs. ätherischer Oxalsäurelösung versetzt. Aus der Lösung, die Ester und Oxalsäure im Verhältnis 1:4 enthält, fällt ein gelber voluminöser Niederschlag aus, der nach 40 bis 60 Minuten abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen und 2 h über Blaugel getrocknet wird.

Das Produkt enthält 22,38 % V, 38,74 % C_2O_4 , 27,4 % C_{ges} . und hat die Zusammensetzung

$$V : C_2O_4 = 1 : 1,00 \quad V : C_4 = 1 : 0,8$$

Versuche, durch Vorlegen der Oxalsäure und Zutropfen der Esterlösung, Reaktionsprodukte zu erhalten, die keine tert.-Butoxygruppen enthalten, mißlingen. Es wurden Produkte isoliert, die pro Vanadinatom etwa 0,7 unverseifte tert.-Butoxygruppen enthalten.

Das Produkt B mit dem Vanadin(V):Oxalsäure-Verhältnis 1:1 bildet sich erst, wenn Ester und Oxalsäure im Verhältnis 1:4 gemischt werden, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Reaktionsmedium		Reaktionsprodukte	
<u>Ester : Oxalsäure</u>		<u>Vanadin(V) : Oxalsäure</u>	
1	: 0,5	1	: 0,88
1	: 0,8	1	: 0,91
1	: 1	1	: 0,92
1	: 2	1	: 0,96
1	: 3	1	: 0,98
1	: 4	1	: 1,00

Werden aus den Reaktionslösungen (Ester:Oxalsäure 1:4) die Reaktionsprodukte nach kürzeren Zeiten als 1 Stunde abgesaugt, so werden ebenfalls oxalsäureärmere Produkte erhalten.

<u>Reaktionszeit</u>	<u>Vanadin(V): Oxalsäure</u>
15 Min.	1 : 0,94
30 Min.	1 : 0,97
45 Min.	1 : 0,99
60 Min.	1 : 1,00

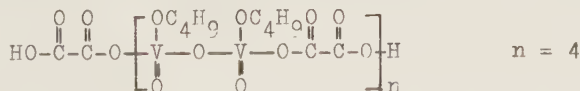
2.2) Umsetzung in äthanolischer Lösung

Da sich aus äthanolischen Lösungen bei der Umsetzung von Orthovanadinsäure-tert.-butylester und Oxalsäure erst nach dem Einengen Reaktionsprodukte isolieren lassen, wurden die Umsetzungen nur bei Ester:Oxalsäure-Verhältnissen ≥ 1 durchgeführt, um das Auskristallisieren von Oxalsäure zu verhindern.

Die folgende Tabelle zeigt die Reaktionsbedingungen und die dabei auftretenden Reaktionsprodukte:

Reaktionsmedium				Reaktionsprodukte		
<u>Ester : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: Wasser</u>				<u>V : C_2O_4</u>	<u>V : C</u>	
1	:	1	:	0	8	: 5,00
1	:	1	:	1	8	: 4,98 1 : 1,0
1	:	0,5	:	1	8	: 4,98 1 : 1,0
1	:	1	:	2	8	: 4,40

Die aus äthanolischer Lösung dargestellte Verbindung C mit dem Vanadin(V):Oxalsäure-Verhältnis 8:5 enthält pro Vanadin-atom eine tert.-Butoxygruppe. Das IR-Spektrum unterscheidet sich in Bezug auf Zahl, Lage und Intensität der Banden deutlich von den Verbindungen A und B, es ermöglicht aber keine Aussage über die Konstitution der Verbindung. Die Analysenwerte lassen sich sinnvoll nur deuten, wenn man annimmt, daß am Aufbau der Verbindung C Divanadateinheiten teilnehmen. Die Analysenwerte zeigen gute Übereinstimmung mit folgender Formulierung:

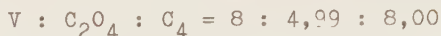


a) Darstellung der Verbindung C (Vanadin(V):Oxalsäure = 8:5)

40 ml 0,1 molarer äthanolischer Esterlösung werden unter Rühren mit 20 ml 0,2 molarer Oxalsäurelösung ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oder $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Verhältnis 1:1) versetzt. Die äthanolische Reaktionslösung wird im Dunkeln bei 25°C eingengt, wobei sich ein gelbes Produkt abscheidet, das abgesaugt, mit wenig kaltem Alkohol und anschließend mit Äther gewaschen und 4 h bei 1 Torr getrocknet wird.

Das Produkt enthält: 24,66 % V, 26,61 % C_2O_4 , 30,46 % $C_{ges.}$
 ber. 25,05 % V, 27,06 % C_2O_4 , 31,01 % $C_{ges.}$

Die Verbindung hat die Zusammensetzung:



b) Darstellung einer Verbindung mit dem Vanadin(V)-Oxalsäure-Verhältnis 1:2 (als Bariumsalz isoliert)

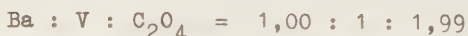
Es wurde versucht, bei der Bildung der Polyoxalatovanadinsäuren Zwischenprodukte abzufangen, oder Produkte ohne tert.-Butoxygruppen zu isolieren. Dazu wird der äthanolischen Lösung von Ester und Oxalsäure in Äthanol gelöstes KOH, CH_3COOK und CH_3COONH_4 zugetropft. Es ließen sich nur Produkte mit stark schwankenden Vanadin-, Oxalat-, Kalium- und Ammoniumwerten isolieren. Positiv gestalten sich diese Versuche nur in Gegenwart von Bariumperchlorat:

10 ml 0,1 molarer äthanolischer Esterlösung werden mit 30 ml 0,1 molarer absoluter äthanolischer Oxalsäurelösung versetzt und 10 Minuten unter Ausschluß von Lichteinwirkung stehen gelassen. Nach Zusatz von 16 ml absoluter äthanolischer 0,05 molarer $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung fällt aus der gelben Reaktionslösung, die Vanadin(V), Oxalsäure und Barium im Verhältnis 1 : 3 : 0,8 enthält, sofort ein gelber Niederschlag aus. Der Niederschlag wird nach 30 bis 60 Minuten abgesaugt, mit wenig kaltem Alkohol und anschließend mit absolutem Äther gewaschen und mehrere Stunden im Vakuum getrocknet.

Analysenergebnisse:

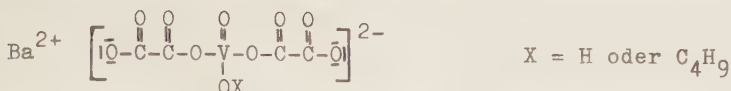
<u>% V</u>	<u>% C_2O_4</u>	<u>% Ba</u>	<u>V</u>	<u>: C_2O_4</u>	<u>: Ba</u>
10,81	37,91	28,92	1	: 2,03	: 0,99
10,89	37,56	29,48	1	: 1,99	: 1,00
10,84	37,37	29,10	1	: 2,00	: 1,00
10,91	37,35	29,18	1	: 1,98	: 0,99

Die Verbindung hat die Zusammensetzung:



Sie ist gelb gefärbt, ist in Alkohol und Wasser (pH = 3,5) schwer, in Mineralsäuren gut löslich. Sie ist frei von Perchloratgruppen. Auf Grund des Gehaltes an unverseiften tert.-Butoxygruppen ist die Verbindung bei Raumtemperatur nur kurze

Zeit beständig. Bei tieferen Temperaturen (-15°C) ist sie länger als 24 h haltbar. Die Analysenwerte und der Vergleich der IR-Spektren gestatten die Formulierung als saures Salz der auch in wäßriger Lösung existierenden Dioxalatomonovanadinsäure.



Aus wäßrigen Lösungen gelang dagegen die Isolierung eines Salzes mit dem Anion $[\text{HVO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ (II) nicht.

3) Umsetzung von Orthovanadinsäure-tert.-butylester mit Malonsäure und Bernsteinsäure

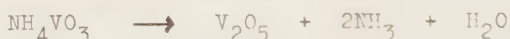
Die Carboxylatgruppen der Malonsäure sind offensichtlich in der Lage, entsprechend Gleichung (20) mit Orthovanadinsäure-tert.-butylester zu kondensieren. Man erhält bei der Umsetzung von Malonsäure mit dem Ester in wasserfreiem Äther gelbgefärbte Kondensationsprodukte, die ebenfalls unverseifte tert.-Butoxygruppen enthalten. Sie lösen sich gut in Wasser ($\text{pH} = 2,5$) und werden von OH^- völlig abgebaut. Die Untersuchung dieser Produkte wurde nicht weiter verfolgt, da die C-H-Verbrennung nur die totalen Kohlenstoffwerte liefert, darüber hinaus aber keine brauchbare Methode zur Bestimmung der Malonationen neben tert.-Butylresten und Vanadin existiert. Es gelang daher nicht, das Vanadin-Malonsäure-Verhältnis zu ermitteln.

Im Gegensatz zur Malonsäure zeigt die Bernsteinsäure kein Kondensationsvermögen mit Orthovanadinsäure-tert.-butylester. Ätherische Lösungen von Ester und Bernsteinsäure sind nach ihrer Mischung farblos, auf Zusatz von wasserhaltigem Äther erfolgt Hydrolyse des Esters unter Bildung von $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq.}$.

IV Darstellung der Ausgangsstoffe

1) Darstellung von reinstem V_2O_5

50 g NH_4VO_3 (p.a. Firma Merck) werden durch vorsichtiges Erhitzen gemäß der Gleichung



zersetzt. Das gelbbraune Pulver wird mehrmals mit einigen Tropfen konz. HNO_3 abgeraucht und im Sauerstoffstrom gegläht. Man läßt in Sauerstoffatmosphäre abkühlen. Das dargestellte V_2O_5 löst sich in verdünnter H_2O_2 -Lösung ohne Rückstand.

Analyse % V_2O_5 : 99,79 99,83 99,81

2) Darstellung von Orthovanadinsäure-tert.-butylester

Etwa 50 g Vanadinpentoxid werden in 1 l wasserfreiem tert.-Butanol 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird heiß von nicht umgesetztem V_2O_5 abfiltriert. Überschüssiges tert.-Butanol wird zuerst unter Normaldruck, dann im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand erstarrt beim Abkühlen zu zerfließlichen schwach gelblichen Kristallen. Vakuumdestillation bei 35°C 4 Torr liefert farblose Kristalle vom Schmp. 45°C.

3) Darstellung von löslichem V_2O_5

5,5 g Orthovanadinsäure-tert.-butylester werden unter Erwärmen verflüssigt und unter Umschwenken und Abkühlen gut in einem Rundkolben verteilt. Der feine Kristallbrei wird mit 2 ml Wasser möglichst gleichmäßig benetzt. Die Masse färbt sich langsam über gelb nach rot und wird unter ständigem Umschwenken zu einem dünnflüssigen Brei, der in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und nach kurzem Umschütteln 1 h stehen gelassen wird. Man erhält nach dem Absaugen über eine Glasfritte und gründlichem Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff ein rotes Produkt, das über P_2O_5 im Vakuum getrocknet wird.

Analyse % V: 49,64 49,48

Der Vanadiningehalt schwankt bei mehreren Proben je nach der Trockenzeit zwischen 51 und 49,5%. Das Produkt löst sich ohne Rückstand in Wasser und verdünnter H_2O_2 -Lösung. Estergruppen

konnten in dem V_2O_5 nicht nachgewiesen werden. KMK-Messungen zeigen, daß vorhandene Wasser ausschließlich als bewegliches Wasser (Kapillarwasser) vorliegt. Kristallwasser oder OH-Gruppen konnten nicht nachgewiesen werden. Wird dieses V_2O_5 in Wasser gelöst, so erhält man Lösungen von Dekavanadinsäure, die im Gleichgewicht kolloidal gelöstes Vanadinpentoxidhydrat enthalten. Säure und Oxidaquat⁽¹⁾ befinden sich letztlich im Gleichgewicht, wie die konduktometrische Titration mit OH^- gezeigt hat⁵²⁾.

4) Die zur Darstellung der Oxalatovanadate benötigten Metavanadate werden auf folgenden Wegen dargestellt:

KVO_3 wird aus KH_4VO_3 und überschüssiger KOH in siedender Lösung gewonnen⁵³⁾.

$RbVO_3$ wird nach H. Gobrecht und G. Heinson⁵⁴⁾ durch gemeinsames Erhitzen von V_2O_5 und Rb_2CO_3 in Wasser dargestellt.

$CsVO_3$ wird nach K.F. Jahr und F. Preuss⁵³⁾ durch Neutralisation von Dekavanadinsäure mit Cäsiumcarbonat dargestellt.

$Ca(VO_3)_2 \cdot 4H_2O$ wird nach O. Manasse⁵⁵⁾ durch Umsetzung von KVO_3 mit $CaCl_2$ in Form des Tetrahydrates isoliert.

$Ba(VO_3)_2 \cdot H_2O$ wird nach A. Morette⁵⁶⁾ durch Umsetzung von KH_4VO_3 mit überschüssiger Bariumchloridlösung erhalten.

$Sr(VO_3)_2 \cdot 4,5H_2O$ wird durch Umsetzung siedender, wäßriger Ammoniummetavanadatlösung mit kaltesättigter, überschüssiger Strontiumnitratlösung erhalten⁵⁷⁾.

$Mg(VO_3)_2 \cdot 6H_2O$ wird durch Erhitzen von MgO und V_2O_5 in Wasser dargestellt.

5) Darstellung von Natriumdekavanadat $Na_6V_{10}O_{28} \cdot 19H_2O$

Die Bildung des Salzes erfolgt nach der Gleichung



24,4 g $NaVO_3$ (1/5 Mol) werden in heißem Wasser gelöst und tropfenweise mit 4,8 g Eisessig (2/25 Mol) versetzt. Die

(1) Nach der von O. Glemser⁵¹⁾ vorgeschlagenen Nomenklatur als Oxidaquat zu bezeichnen.

orangerote Lösung wird im Rotations-Vakuumverdampfer bei Zimmertemperatur bis zur Bildung einer Kristallhaut eingeengt. Das Salz wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, einmal aus wenig Wasser umkristallisiert und im Vakuum über Blaugel getrocknet.

Analyse	% V	gef.	35,38	35,40
		ber.	35,44	
	% Na	gef.	9,53	9,55
		ber.	9,59	

V Analyse der dargestellten Verbindungen

Zur Ermittlung des Wassergehaltes der aus wäßrigem Medium dargestellten Verbindungen werden die Mittelwerte der analytischen Daten gebildet und auf die entsprechenden Oxide umgerechnet. Aus der Differenz der Summe der Oxide zu 100% ergibt sich der Gehalt an Wasser.

Die Bestimmung des Vanadins erfolgt in schwefelsaurer Lösung durch Titration mit Eisen(II)sulfatlösung unter Verwendung von Natrium-N-methyl-diphenylamin-p-sulfonat als Redoxindikator²⁷⁾. Sie läßt sich auch in Gegenwart von Alkali- und Erdalkalitionen exakt durchführen. Ausgefallenes Erdalkalisulfat stört die Erkennung des Farbumschlages nicht. Dagegen müssen in den Proben vorhandene Oxalationen vor der ferrometrischen Titration entfernt werden. Das wird durch Erhitzen der auf pH 5,2 gebrachten Lösungen mit einigen Tropfen Perhydrol und anschließendes mehrstündiges Verkothen des Perhydrolüberschusses erreicht. In Analysenlösungen, die neben Vanadin(V)-Ionen Malonationen enthalten, kann das Vanadin(V) direkt ferrometrisch bestimmt werden. Lösungen, die Vanadin und Natriumhydrogenmalonat im Verhältnis 1:0,8 bis 1:4 enthalten, zeigen einen relativen Fehler von $\pm 0,5\%$. Auch die Anwesenheit von tert.-Butanol beeinflusst die ferrometrische Titration des Vanadins nicht. Vanadin wurde auch nach G.E.F. Lundell und J.F. Hoffmann⁵⁸⁾ nach vorheriger Reduktion mit SO₂ und Austreiben des überschüssigen SO₂ mit CO₂ manganometrisch titriert.

Oxalationen werden mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung bestimmt⁵⁹⁾. Beim Ansäuern der Analysenlösungen mit Schwefelsäure, im besonders starkem Maße beim Erwärmen der Lösungen erfolgte Reduktion des Vanadin(V) und Oxydation der

Oxalationen nach folgender Gleichung, auf die schon A. Rosenheim¹⁶⁾ hinwies:



Die Titration einer derartigen grüengefärbten Lösung liefert jedoch für den Oxalatgehalt exakte Werte, da die Oxydation der Oxalationen der Reduktion des Vanadins proportional ist und die gebildeten Vanadin(IV)ionen anstelle der Oxalationen mit Permanganat erfaßt werden. Vergleichende Titrations von Natriummetavanadathaltigen Natriumoxalatlösungen und Natriumoxalatlösungen liefern Abweichungen von $\pm 0,7\%$ relativ. Die Titrations werden bei 25 bis 40°C durchgeführt, um die in sauren Lösungen bei höheren Temperaturen zu beobachtende Reduktion des fünfwertigen Vanadins auszuschließen. Die Anwesenheit von tert.-Butanol, Piperidin, n-Butylamin und Dibutylamin stört die manganometrische Titration der Oxalationen bei Zimmertemperatur nicht. Die unter Zusatz der Substanzen titrierten Werte zeigen einen Fehler von $\pm 0,7\%$ relativ.

In der Praxis wurden die zu untersuchenden Proben sofort nach dem Trocknen eingewogen. Das ist besonders wichtig bei den Produkten, die durch Esterhydrolyse erhalten wurden und sich durch nur geringe Beständigkeit auszeichnen. Es erfolgt dann die manganometrische Bestimmung des Oxalatgehaltes und in der gleichen Lösung nach Reduktion mit SO_2 die manganometrische Vanadinbestimmung. Die auf manganometrischem Wege erhaltenen Vanadiningehalte zeigen Übereinstimmung mit denen, die auf ferrometrischem Wege erhalten wurden. (Abweichung maximal 1% rel.)

Die quantitative Bestimmung von Kalium, Cäsium, Rubidium und Ammonium erfolgt mit Kalignost (Natriumtetraphenylboranat) in schwach salzsaurer Lösung⁶⁰⁾. Sie kann in Anwesenheit von Vanadin(V) und Oxalationen mit ausreichender Genauigkeit (Fehler $\pm 0,6\%$ relativ) durchgeführt werden. Vergleichswerte für die Ammoniumbestimmung wurden nach Kjeldahl⁶¹⁾ durchgeführt und zeigen eine maximale Abweichung von 1% relativ.

Natrium wird flammenphotometrisch bestimmt. Barium und Strontium werden aus schwach salzsaurer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und kommen als BaSO_4 und SrSO_4 zur Auswaage. Die C-, H- und N-Bestimmungen wurden im Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität durchgeführt.

VI Zusammenfassung

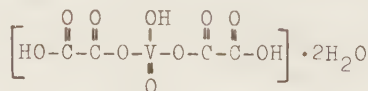
In neutraler Lösung wurde durch spektralphotometrische Untersuchungen die Bildung von protonierten und unprotonierten Dioxalatomonovanadationen nachgewiesen. In saurer Lösung wurde die Bildung folgender Oxalatovanadationen festgestellt:



Die von H. Kurihana und T. Nozaki²¹⁾ beschriebene Bildung eines 4:1-Oxalatovanadations in schwach saurer Lösung konnte nicht bestätigt werden.

In saurer Lösung wird Reaktion zwischen Vanadat- und Malonationen beobachtet. Auf Grund ungünstiger Gleichgewichtslage sind Aussagen über die Zusammensetzung dieser Komplexe nicht möglich. Eine Komplexbildung zwischen Vanadat- und Succinationen ist nicht nachweisbar.

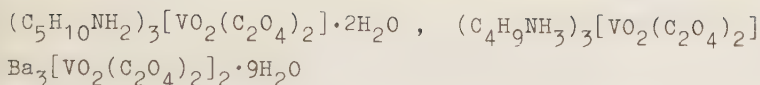
Lösungen der freien Dioxalatomonovanadinsäure werden mit Hilfe von Kationenaustauschern aus den neutralen Dioxalatomonovanadaten bzw. durch Auflösen von äquimolaren Mengen löslichen Vanadinpentoxidaquates in Oxalsäure gewonnen. Aus derartigen Lösungen läßt sich durch Gefriertrocknung die Säure $H_3[VO_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ in Form gelber hygroskopischer Nadelchen isolieren. Nach Protonen-Breitlinien-Resonanz-Messungen enthält die Verbindung Strukturwasser(Hydroxid)protonen und Kristallwasserprotonen im Verhältnis 3:4. Der Säure wird daher folgende Strukturformel zugeschrieben:



Sie ist eine relativ starke Säure und dissoziiert in wäßriger Lösung stufenweise in die Anionen $[HVO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ und $[VO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$.

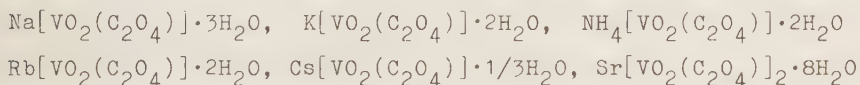
Bei der Neutralisation der Säure mit Hydroxiden, Carbonaten, Acetaten und organischen Basen werden sehr reine Verbindungen erhalten, wenn durch den Zusatz der Basen ein pH-Wert von etwa 5 erreicht wird. Auf diesem Wege wurden folgende bisher nicht bekannte Dioxalatomonovanadate isoliert:





Das Anion $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ läßt sich im Gegensatz zu C.C. Patel und D.N. Sathyanarayana¹⁸⁾¹⁹⁾ auf Grund seiner Bildung, seiner Abbaureaktionen mit Basen und der IR-Spektren nicht als Komplexion mit einer linearen VO_2^+ -Gruppe diskutieren. Es wird vielmehr angenommen, daß sich das Anion direkt von der Struktur der Dioxalatomonovanadinsäure ableitet.

Es wird ein Verfahren beschrieben, das von äquivalenten Mengen Alkali- bzw. Erdalkalimetavanadat und Oxalsäure ausgeht und in unübersichtlicher Reaktion zur Bildung gelber bis roter 1:1-Vanadyloxalate führt. Folgende Salze wurden isoliert:



Auf Grund der Auswertung von IR-Spektren und des Lösungsverhaltens werden die 1:1-Vanadyloxalate mit Ausnahme des Cäsiumsalzes, das polymere V-O-V-Bindungen enthält, als Komplexsalze aufgefaßt, in denen VO_2^+ - und C_2O_4 -Gruppen über kovalente Vanadin-Oxalat-Bindungen zu einem koordinationspolymeren Gitter verknüpft sind.

Es wird die Umsetzung von Orthovanadinsäure-tert.-butylester mit Oxalsäure in organischen Solventien untersucht und festgestellt, daß die Zusammensetzung der Hydrolyseprodukte vom Lösungsmittel, den vorgegebenen Verhältnissen Ester:Oxalsäure, der vorhandenen Wassermenge und der Reaktionszeit abhängig ist. Aus ätherischen Lösungen werden Produkte mit den Vanadin(V)-Oxalsäure-Verhältnissen 1:1 und 6:5 erhalten, aus äthanolischen Lösungen Produkte mit den Verhältnissen 8:5 und 1:2. Die Verbindungen enthalten 0,5 bis 1,0 tert.-Butoxygruppen pro Vanadinatom. Die IR-Spektren und die Analysenwerte deuten auf einen polymeren Aufbau der Produkte hin.

In der Verbindung mit dem Vanadin(V)-Oxalsäure-Verhältnis 1:2, das als Bariumsalz isoliert wurde, liegt auf Grund der analytischen Zusammensetzung und des IR-Spektrums das saure Anion $[\text{HVO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ der Dioxalatomonovanadinsäure vor. Aus wäßrigen Lösungen konnten saure Salze der Dioxalatomonovanadinsäure nicht isoliert werden.

VII Literaturverzeichnis

- 1) N. Ingri u. F. Brito Acta chem. scand. 13, 1971 (1959)
- 2) P. Souchay u. G. Carpéni
Bull. Soc. Chim. France 13, 160 (1946)
- 3) F.J.C. Rossotti u. H. Rossotti
Acta chem. scand. 10, 957 (1956)
- 4) F. Brito, N. Ingri u. G.L. Sillén
Acta chem. scand. 18, 1557 (1964)
- 5) K.F. Jahr, H. Schroth u. J. Fuchs
Z. Naturforschg. 18b, 1133 (1963)
- 6) J. Simon u. K.F. Jahr Z. Naturforschg. 19b, 165 (1964)
- 7) H. Stock Z. Naturforschg. 20b, 933 (1965)
- 8) G. Jander u. K.F. Jahr Z. anorg. all. Chem. 212, 1 (1933)
- 9) O. Glemser u. E. Preisler
Z. anorg. allg. Chem. 303, 303 (1960)
- 10) G. Jander, K.F. Jahr u. H. Witzmann
Z. anorg. allg. Chem. 217, 65 (1934)
- 11) F. Preuss Dissertation, Freie Universität Berlin 1964
- 12) L. Rosenhahn Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1967
- 13) G. Schwarzenbach u. G. Geier
Helv. chim. Acta 46, 906 (1963)
- 14) K.F. Jahr und J. Fuchs Angew. Chem. 78, 725 (1966)
- 15) K.F. Jahr, J. Fuchs u. Mitarbeiter
Chem. Ber. 96, 2457 (1963); 96, 2460 (1963);
98, 3582 (1965); 98, 3610 (1965); 101, 482 (1968)
- 16) A. Rosenheim Z. anorg. allg. Chem. 4, 352 (1893)
- 17) A. Rosenheim u. H. Itzig
Z. anorg. allg. Chem. 21, 1 (1899)
- 18) D.N. Sathyanarayana u. C.C. Patel
Bull. Chem. Soc. Japan 37, 1736 (1964)
- 19) D.N. Sathyanaryana und C.C. Patel
Bull. Chem. Soc. Japan 38, 1404 (1965)
- 20) P.K. Bhattacharya, H.C. Saxena u. S. N. Banerij
Proc. Natl. Acad. Sci. India A 30, 79 (1961)
- 21) H. Kurihana u. T. Nozaki
Nippon Kagaku Zasshi 83, 708 (1962)

- 22) K. B. Jatzimirski u. W. Je. Kalinina
Chim. i. chim. technol. (UdSSR) 8, 385 (1965)
- 23) P. Job Ann. Chimie 9, 113 (1928)
- 24) J.H. Yoe u. A.L. Jones
Ind. Engng. Chem. anal. Edit. 16, 111 (1944)
- 25) E. Asmus Fresenius' Z. für analyt. Chemie 178, 104 (1960)
- 26) I. Pernoll Dissertation, Freie Universität Berlin 1962
- 27) J. Knop, u. O. Kubelkova-Knopová
Z. für analyt. Chemie 122, 183 (1941)
- 28) F. Preuss Habilitation, Freie Universität Berlin 1969
- 29) J.H. v. Fleck Phys. Rev. 74, 1168 (1948)
- 30) J.A.S. Smith u. R.E. Richards
Faraday Society 48, 307 (1952)
- 31) K. Wegener Habilitation, Freie Universität Berlin 1969
- 32) J. Fujita, A.E. Martell u. K. Nahamato
J. chem. Phys. 36, 324 (1962)
- 33) K. Dehnicke u. J. Weidlein
Angew. Chem. 78, 1065 (1966)
- 34) K. Dehnicke Chem. Ber. 97, 3354 (1964)
- 35) S. Blanchard J. chim. Phys. 61, 774 (1964)
- 36) F.A. Miller u. L.R. Cousins
J. chem. Phys. 26, 329 (1957)
- 37) F.A. Miller u. K. Baer Spektrochim. Acta 17, 122 (1961)
- 38) W.P. Griffith u. T.D. Wickins J. chem. Soc. A 400 (1968)
- 39) M.J. Schmelz, T. Miyazawa, T.G. Lane, J.V. Quagliano
Spektrochim. Acta 9, 51 (1957)
- 40) G. Ladwig Z. anorg. allg. Chem. 353, 311 (1967)
- 41) A. Rosenheim u. K.H. Yang
Z. anorg. allg. Chem. 129, 184 (1923)
- 42) H.T. Evans Z. Krist. 114, 257 (1960)
- 43) W.P. Griffith und T.D. Wickins
J. chem. Soc. A 1087 (1966)
- 44) W. Schramm Z. anorg. allg. Chem. 161, 246 (1927)
- 45) H. Funk, W. Weiss u. M. Zeising
Z. anorg. allg. Chem. 296, 36 (1958)
- 46) R. K. Mittal Z. anorg. allg. Chem. 351, 309 (1967)
- 47) K.F. Jahr, J. Fuchs u. U. Skurnia
Chem. Ber. 98, 3600 (1965)

- 48) G. Ladwig Z. anorg. allg. Chem. 338, 266 (1965)
- 49) D.C. Bradley Progress in inorg. Chem. 2, 303 (1960)
- 50) W. Prandtl u. L. Hess
Z. anorg. allg. Chem. 82, 103 (1913)
- 51) O. Glemser Angew. Chem. 73, 785 (1961)
- 52) K.F. Jahr, J. Fuchs u. F. Preuss
Chem. Ber. 96, 556 (1963)
- 53) K.F. Jahr u. F. Preuss Chem. Ber. 99, 1602 (1966)
- 54) H. Gobrecht u. G. Heinson Z. Phys. 147, 351 (1957)
- 55) O. Manasse Liebigs Ann. Chem. 249, 43 (1887)
- 56) A. Morette Bull. Soc. Chim. France 527 (1950)
- 57) F. Hanic u. L. Žurková Chem. Zvesti 15, 486 (1961)
- 58) G.E.F. Lundell u. J.F. Hoffmann
in: W.F. Hillebrand u. G.E.F. Lundell "Applied
Inorganic Analysis" S. 459 sec. Edit. New York 1953
- 59) G. Jander u. K.F. Jahr "Maßanalyse" S. 45
Verlag Walter De Gruyter Berlin 1961
- 60) K. Sporek u. A.F. Williams Analyst 80, 347 (1955)
- 61) H. Lux "Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse"
Verlag J.F. Bergmann München 1959

Diese Arbeit wurde von April 1967 bis Oktober 1968 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Professor Dr. K. F. J a h r durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Doktorvater, Herrn Professor Dr. K. F. J a h r, für die Anregung zu dieser Arbeit, sein ständiges Interesse und seine materielle Unterstützung herzlich danken.

Herrn Dr. F. P r e u s s gilt mein besonderer Dank für viele wertvolle Anregungen und Diskussionen.

Herrn Dr. K. W e g e n e r danke ich für die Durchführung und Auswertung der KMR-Messungen.

Für die finanzielle Unterstützung durch die Verleihung eines Stipendiums sei dem Stipendienfond der Chemischen Industrie herzlich gedankt.

Lebenslauf

Am 10. April 1939 wurde ich, Wolfgang Ussat, als Sohn des kaufmännischen Angestellten Bruno Ussat und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Guttek, in Berlin geboren. In Calvörde (Anhalt) besuchte ich sechs Jahre die Volksschule und anschließend in Berlin eine Oberschule wissenschaftlichen Zweiges (Lessing-Schule).

Im April 1955 trat ich bei der Firma Schering AG eine Chemielaborantenlehre an, die ich 1958 mit der Gehilfenprüfung abschloß. Bis 1961 war ich bei der Lehrfirma als Chemielaborant tätig. Ab 1957 besuchte ich das Berliner Abendgymnasium und legte 1961 die Reifeprüfung ab.

Im Mai 1961 nahm ich an der Freien Universität Berlin das Studium der Chemie auf. Am 20. 2. 1964 legte ich die Diplomvorprüfung und am 3. 4. 1967 die Diplomhauptprüfung in Chemie ab. Meine Diplomarbeit „Über die Hydrolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Gegenwart von Zirkonylchlorid und Zirkonylperchlorat“ fertigte ich im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Professor Dr. K. F. Jahr an. Seit April 1967 arbeitete ich, ebenfalls unter der Leitung von Herrn Professor Dr. K. F. Jahr, an der vorliegenden Dissertation.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten:

Bischoff, Broser, v. Eynern, Fuchs, Funk, Gnichtel, Gollwitzer, Gottschalk, Honerjäger, Jahr, Kohler, Lassen, Lautsch, Manecke, Mehnert, Richter, Riemschneider, Schenk, Schneider, Schulze, Ueberreiter, Ulrich, Vetter und Wiesenberger.

Von Juni 1968 an bin ich im qualitativen anorganisch-chemischen Praktikum für Chemiker im Institut für Anorganische Chemie tätig: seit dem 1. Juni 1968 als wissenschaftlicher Hilfsassistent und seit dem 1. Januar 1969 als wissenschaftlicher Assistent.

